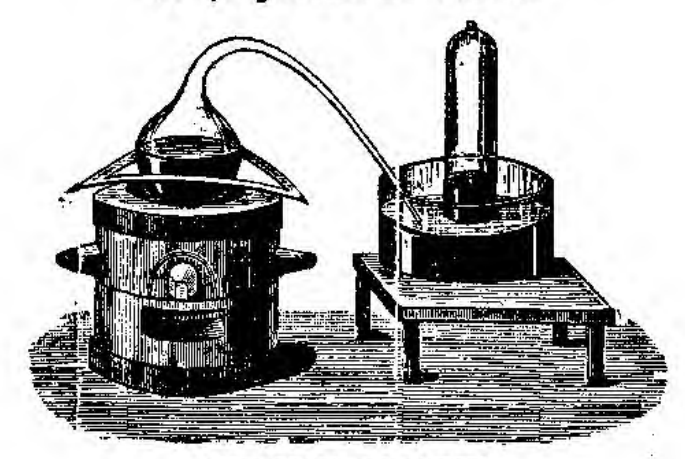
# КУРСЪ
# НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ.


СОСТАВИЛИ

В. Ипатьевъ и А. Сапожниковъ,

профессора Михайловской Артиллерійской Академіи.


Съ рисунками въ текстѣ.



СЕДЬМОЕ ИЗДАНІЕ.


Московское Научное Издательство
при
Московскомъ Научномъ Институтѣ.
1918.

МОСКВА.
Типографія „Московское Печатное Пр-во" Вл. Венгерова, Мясницкая, 20.
1918.

# ПРЕДИСЛОВІЕ.

Отсутствіе такого учебника неорганической химіи, который по объему и содержанію своему удовлетворялъ бы программѣ преподаванія этого учебнаго предмета въ Михайловскомъ и Константиновскомъ артиллерійскихъ училищахъ, вызвало въ средѣ лицъ, преподающихъ химію въ этихъ училищахъ, мысль объ изданіи краткаго курса неорганической химіи для такихъ учебныхъ заведеній, гдѣ курсъ этого учебнаго предмета разсчитанъ такъ, какъ и въ названныхъ училищахъ, на 3 годовыхъ часа.

Трудъ составленія такого курса и взяли на себя авторы-издатели предлагаемой книги. Курсъ этотъ обработанъ примѣнительно къ программамъ упомянутыхъ училищъ. При составленіи его, авторы обращали вниманіе не столько на фактическую, описательную сторону разнообразныхъ элементовъ, сколько на основные законы химіи, памятуя, что твердое усвоеніе основъ изучаемаго предмета составляетъ главную задачу его преподаванія. Изъ основныхъ вопросовъ наибольшее мѣсто отведено атомно-молекулярной теоріи, ученію объ атомности и періодической системѣ элементовъ.

Работа по собиранію и обработкѣ матеріала для предлагаемаго руководства была раздѣлена такъ: первая часть, кончая періодической системой элементовъ, составлена В. Н. Ипатьевымъ, а вторая часть, до конца, А. В. Сапожниковымъ; для достиженія же большаго единства въ построеніи курса общая редакція послѣдняго выработана обоими авторами совмѣстно.

# Предисловіе ко 2-му изданію.

Выпуская второе изданіе „Курса неорганической химіи", авторы оставили его безъ перемѣнъ и ограничились только небольшими дополненіями по нѣкоторымъ вопросамъ, такъ какъ полученные до сихъ поръ отзывы указываютъ, что какъ по объему, такъ и по характеру своего изложенія, курсъ этотъ вполнѣ соотвѣтствуетъ цѣлямъ первоначальнаго изученія химіи въ высшихъ учебныхъ заведеніяхъ; послѣднее вполнѣ подтверждается также и тѣмъ, что первое изданіе курса разошлось въ короткое время.

# ВВЕДЕНІЕ.

Въ окружающей насъ природѣ мы видимъ цѣлый рядъ разнообразныхъ измѣненій, которыя совершаются съ тѣлами. Эти измѣненія, происходящія во времени, называются явленіями. Зная законы механики, мы можемъ не только понять, но и изслѣдовать многія явленія, а также указать на ближайшія ихъ причины. Къ числу такихъ явленій можно отнести паденіе камня, полетъ артиллерійскаго снаряда, движеніе небесныхъ свѣтилъ и цѣлый рядъ другихъ явленій, которыя называются механическими, или, просто, движеніемъ.

Зная законы физики, мы можемъ отдать себѣ отчетъ въ цѣломъ рядѣ другихъ, такъ называемыхъ физическихъ явленій. Послѣдними, какъ учитъ насъ физика, называются такія явленія, при которыхъ природа тѣлъ не измѣняется. Это значитъ, что природа тѣлъ, при физическихъ явленіяхъ, не претерпѣваетъ никакихъ коренныхъ измѣненій. Если мы произведемъ съ какимъ-нибудь тѣломъ опытъ, который вызоветъ физическое явленіе, напримѣръ, нагрѣемъ это тѣло до извѣстной температуры или пропустимъ черезъ него электрическій токъ, то хотя это тѣло пріобрѣтетъ или потеряетъ, при нашемъ опытѣ, нѣкоторыя свойства, но тѣмъ не менѣе, удаливъ причину вызваннаго явленія, мы получимъ снова прежнее тѣло со всѣми принадлежащими ему свойствами.

Такъ, напримѣръ, если мы возьмемъ воду и будемъ ее нагрѣвать, то увидимъ, что она, при 100° по Цельсію, обратится въ новое состояніе—парообразное. Хотя, повидимому, здѣсь произошла большая перемѣна свойствъ воды, но природа ея, или, какъ говорятъ иначе, ея составъ совершенно не измѣнился. Въ самомъ дѣлѣ, стоитъ только охладить получившійся паръ, и онъ обратится въ жидкую воду. Если потремъ гуттаперчевую палочку о сукно, то увидимъ, что она, наэлектризовавшись, пріобрѣла свойство притягивать кусочки бумаги. Хотя гуттаперча, изъ которой состоитъ эта палочка, пріобрѣла отъ тренія о сукно новое свойство, но

ея природа не претерпѣла при этомъ никакихъ коренныхъ измѣненій.

Но, кромѣ явленій, подобныхъ указаннымъ выше, бываетъ много такихъ явленій, при которыхъ происходитъ коренное измѣненіе вещества тѣлъ, и которыя, рѣзко отличаясь отъ механическихъ и физическихъ явленій, подчиняются законамъ, излагаемымъ въ особой наукѣ, извѣстной подъ названіемъ *химіи*. При этихъ явленіяхъ, называемыхъ химическими, иногда происходитъ даже исчезновеніе тѣла, и человѣкъ, не знакомый съ химіей, можетъ думать, что тѣло это совершенно пропадаетъ, какъ бы уничтожается.

Такъ, напримѣръ, когда горитъ свѣча или дерево и при этомъ происходитъ образованіе теплоты и свѣта, то свѣча эта или дерево убываетъ мало-по-малу до полнаго исчезновенія. Что же сдѣлалось со свѣчой? куда дѣвалось то вещество, изъ котораго она составлена? Подобные вопросы невольно возникаютъ, когда видишь предъ собою такое явленіе.

Въ противоположность предыдущему примѣру, гдѣ вещество какъ бы уничтожается, можно привести и такой примѣръ, который невольно вызываетъ вопросъ: откуда берется вещество? Зерно, попавшее въ землю, прорастаетъ и съ теченіемъ времени даетъ цѣлое растеніе, имѣющее иногда громадные корни и стволъ съ многочисленными вѣтвями и листвой. Откуда же берется такое большое количество вещества, образующее дерево, тогда какъ вѣсъ зерна незначителенъ?

Но прежде чѣмъ отвѣтимъ на вопросы, откуда берется и куда пропадаетъ вещество, постараемся охарактеризовать химическія явленія, для чего обратимся къ примѣрамъ.

1. Если возьмемъ въ опредѣленной пропорціи два тѣла: мелкія опилки желѣза и порошокъ сѣры и тщательно перемѣшаемъ ихъ въ ступкѣ, то, какъ бы долго мы ни производили это смѣшиваніе, мы всегда будемъ имѣть въ результатѣ простую механическую смѣсь взятыхъ веществъ; если бы нашъ глазъ и не въ состояніи былъ различать отдѣльныя крупинки желѣза и сѣры, то, вооруженный посредствомъ микроскопа, онъ легко показалъ бы неоднородность приготовленнаго порошка. Этотъ порошокъ образовался чисто механическимъ путемъ, и потому мы можемъ механически же раздѣлить его на составныя части. Всѣмъ извѣстно, что желѣзо притягивается магнитомъ, и потому изъ тщательно приготовленной смѣси нашей мы можемъ посредствомъ маг-

нита выбрать всѣ желѣзныя опилки, а въ остаткѣ получить сѣрный порошокъ.

Но если такую смѣсь сѣры и желѣзныхъ опилокъ (56 вѣс. ч. желѣза и 32 вѣс. ч. сѣры) помѣстимъ въ стеклянный пробирный цилиндрикъ и нагрѣемъ надъ пламенемъ газовой или спиртовой горѣлки, то мы замѣтимъ слѣдующее явленіе. Конецъ пробирки, будучи нагрѣтъ до краснаго накаливанія, продолжаетъ, послѣ снятія съ огня, самъ собою накаливаться на протяженіи всей смѣси сѣры и желѣза, и при этомъ развивается такое количество тепла, что стекло плавится. По окончаніи явленія, мы имѣемъ черный кусокъ какого-то новаго вещества, которое не походитъ, по своимъ свойствамъ, на первоначально взятыя вещества. Ни микроскопъ, ни магнитъ не позволятъ намъ доказать присутствіе крупинокъ сѣры и опилокъ желѣза, и никакой механической силой нельзя раздѣлить полученное тѣло на составныя его части. Совершилось коренное измѣненіе взятыхъ веществъ, и въ результатѣ получилось новое тѣло, совершенно непохожее, по своимъ свойствамъ, на первоначальныя вещества. Оно явилось отъ взаимодѣйствія желѣза и сѣры, которыя соединились между собою особымъ образомъ—химически; такимъ образомъ, мы имѣемъ передъ собой химическое явленіе, которому можемъ дать названіе *химическаго соединенія*, такъ какъ изъ двухъ тѣлъ получили одно, болѣе сложное—сѣрнистое желѣзо. Это химическое соединеніе выразимъ равенствомъ:

Желѣзо+сѣра=сѣрнистое желѣзо.

Замѣтимъ, что взаимодѣйствіе частичекъ сѣры и желѣза происходитъ при тѣснѣйшемъ соприкосновеніи веществъ, и что силы, которыя побуждаютъ ихъ вступать въ соединеніе, дѣйствуютъ на неизмѣримо малыхъ разстояніяхъ.

Полученное тѣло — сѣрнистое желѣзо — можетъ быть разложено на его составныя части, но это можетъ быть совершено только химическимъ путемъ.

Кромѣ того, слѣдуетъ обратить вниманіе на то, что если для образованія соединенія было взято излишнее количество какого-нибудь вещества, то этотъ избытокъ остается послѣ взаимодѣйствія свободнымъ и можетъ быть легко отдѣленъ отъ полученнаго тѣла.

Вещество вступаетъ въ соединеніе только въ *строго опредѣленныхъ пропорціяхъ*, и этимъ химическое соединеніе рѣзко отличается отъ физическихъ смѣсей, въ которыхъ

пропорція смѣшиваемыхъ веществъ можетъ быть совершенно произвольной.

2. Если возьмемъ бѣлый порошокъ мѣла или мрамора и сильно накалимъ его, то онъ разложится на газъ, который мы можемъ собрать отдѣльно, и на твердое тѣло бѣлаго цвѣта, называемое известью. Газъ, который выдѣлится при разложеніи взятаго порошка, называется углекислымъ, и онъ же образуется при горѣніи угля или топлива. Въ этомъ опытѣ изъ одного тѣла образуется два новыхъ тѣла: углекислый газъ и известь, которыя, по своимъ свойствамъ, совершенно не похожи на первоначально взятое тѣло. Поэтому происходящее здѣсь явленіе мы можемъ назвать, въ противоположность первому, химическимъ разложеніемъ и выразить его слѣдующимъ уравненіемъ:

Мѣлъ (известь углекислая) = известь + углекислый газъ.

3. Если мы возьмемъ синій растворъ мѣднаго купороса и опустимъ въ него желѣзный ножъ, то, послѣ нѣкотораго времени, замѣтимъ, что ножъ покрывается слоемъ мѣди, а растворъ мало-по-малу теряетъ свой синій цвѣтъ, и, вмѣсто мѣднаго купороса, въ растворѣ образуется желѣзный купоросъ. Здѣсь также происходитъ коренное измѣненіе свойствъ, такъ какъ изъ двухъ тѣлъ получаются два новыя, отличныя, по своимъ свойствамъ, отъ первоначально взятыхъ. Обозначимъ это измѣненіе такъ:

Мѣдный купоросъ + желѣзо = желѣзный купоросъ + + мѣдь.

Такое химическое явленіе можно называть *химическимъ замѣщеніемъ*, или обмѣномъ, такъ какъ два металла, желѣзо и мѣдь, помѣнялись своими мѣстами.

Теперь охарактеризуемъ химическое явленіе и дадимъ опредѣленіе науки *химіи*.

*Химическимъ явленіемъ мы называемъ такую перемѣну въ тѣлахъ, при которой происходитъ глубокое измѣненіе природы ихъ вещества, при чемъ получаются новыя тѣла, свойства которыхъ кореннымъ образомъ отличаются отъ первоначально взятыхъ.* Химическія явленія, называемыя также *химическими реакціями*, совершаются при тѣснѣйшемъ соприкосновеніи веществъ. Они могутъ быть раздѣлены на три класса: *химическія соединенія, разложенія и реакціи замѣщенія.*

*Химія занимается изученіемъ однородныхъ веществъ, изъ которыхъ составлены всѣ тѣла нашего міра, превра-*

*щеніемъ этихъ веществъ и явленіями, сопровождающими эти превращенія.*

**Химія опредѣляется, какъ наука, занимающаяся изученіемъ только однородныхъ тѣлъ, т.-е. такихъ, которыя имѣютъ повсѣмъ направленіямъ одинаковый составъ. Такъ, напримѣръ поваренная соль, металлы, стекло, сахаръ могутъ служить предметомъ изученія въ химіи; неоднородныя тѣла, которыхъ число громадно, какъ, напримѣръ, гранитъ, молоко, кровь, листъ, изучаются другими естественными науками; но понятно, что вещества, изъ которыхъ они состоятъ, также могутъ изучаться въ химіи.**

# Законъ сохраненія матеріи. Простыя и сложныя тѣла.

Въ химіи мы изучаемъ матеріальныя тѣла и ихъ превращенія и, прежде всего, обращаемъ вниманіе на вопросъ о томъ, изъ чего и какъ составлены тѣла, и что дѣлается съ веществомъ при химическихъ его измѣненіяхъ.

Мы уже говорили о химическихъ явленіяхъ: горѣніи свѣчи и ростѣ дерева. Съ перваго взгляда, кажется, что при этихъ явленіяхъ, вещество куда-то исчезаетъ или откуда-то появляется. Но для полнаго изученія химическихъ явленій нельзя ограничиваться только видимыми измѣненіями; научное изслѣдованіе какого-нибудь явленія требуетъ всесторонняго разсмотрѣнія, согласно выработанному въ наукѣ способу изученія, или методу, и только при такомъ условіи явленіе можетъ быть понято и правильно объяснено.

Для того, чтобы показать на примѣрѣ, какъ въ химіи изслѣдуются явленія, мы возьмемъ извѣстный примѣръ: горѣніе свѣчи или дерева и постараемся на этомъ примѣрѣ указать, что дѣлается съ веществомъ свѣчи, когда она горитъ.

Когда хотятъ изслѣдовать явленіе, необходимо заставить его совершаться въ такихъ условіяхъ, при которыхъ мы не могли бы упустить изъ виду какихъ-нибудь его подробностей. Такое искусственное воспроизведеніе явленія вообще называется *опытомъ*.

Мы заставимъ нашу свѣчу горѣть въ большой колбѣ, куда и опустимъ ее на согнутой проволокѣ; тогда мы замѣтимъ, что свѣча продолжаетъ горѣть въ колбѣ такъ же, какъ и на открытомъ воздухѣ. Но если горло колбы закрыть пробкой, то легко замѣтить, что въ непродолжительномъ времени свѣча начинаетъ горѣть менѣе ярко и, наконецъ, совсѣмъ погасаетъ. Это происходитъ оттого, что горѣніе идетъ на счетъ одной изъ составныхъ частей воздуха, такъ что, съ прекращеніемъ свободнаго доступа воздуха, прекращается и самое горѣніе. Если будемъ производить опытъ горѣнія свѣчи въ сухой колбѣ, то легко замѣтимъ, что съ самаго начала явленія на стѣнкахъ колбы появляется влага, которая подъ конецъ явленія собирается въ капли и стекаетъ на дно сосуда; если же, вынувъ свѣчу, вольемъ въ колбу извест-

ковой воды (растворъ извести въ водѣ) и взболтаемъ эту воду въ колбѣ, то мы замѣтимъ, что, вслѣдствіе образованія нерастворимаго въ водѣ бѣлаго порошка—мѣла, она помутится. Образованіе этого порошка могло произойти только отъ нахожденія въ колбѣ, послѣ горѣнія свѣчи, особаго газа, называемаго углекислымъ и дающаго съ известковой водой всегда бѣлый осадокъ (мѣлъ).

Итакъ, наше изслѣдованіе приводитъ къ важному заключенію, что вещество свѣчи не пропало, а превратилось въ два новыхъ тѣла: воду и углекислый газъ, при чемъ выдѣлилось значительное количество тепла и свѣта. Это измѣненіе вещества свѣчи совершилось на счетъ той составной части воздуха, которая называется *кислородомъ*, и безъ которой не можетъ совершаться явленіе горѣнія. Но для полнаго объясненія даннаго явленія необходимо произвести точное изслѣдованіе вѣса образующихся продуктовъ горѣнія: воды и углекислаго газа и сравнить съ вѣсомъ сгорѣвшей свѣчи и того количества газа кислорода, которое пошло на ея горѣніе. Чтобы произвести подобное изслѣдованіе, необходимо обратиться къ помощи всѣмъ хорошо извѣстнаго инструмента, *вѣсовъ*, которые въ химіи играютъ громадную роль, и при помощи которыхъ былъ открытъ первый основной законъ химіи. Понятно, что вѣсы, употребляемые въ химіи, должны отличаться замѣчательною точностью, которая доходитъ до $^1/_{20}$ миллиграмма; они носятъ названіе *химическихъ вѣсовъ*. Если посредствомъ взвѣшиванія мы провѣримъ явленіе горѣнія свѣчи, то убѣдимся, что вѣсъ сгорѣвшей свѣчи вмѣстѣ съ вѣсомъ кислорода, поглощеннаго изъ воздуха, какъ разъ равенъ вѣсу полученной воды и углекислаго газа. Этотъ и другіе опыты показываютъ намъ, что количество вещества во всѣхъ превращеніяхъ остается неизмѣннымъ; вещество можетъ только перемѣнять свою форму, измѣнять свои свойства, но вѣсъ остается всегда неизмѣннымъ, при чемъ оно не *творится* и *не пропадаетъ*.

Если зерно прорастаетъ и обращается впослѣдствіи въ громадное растеніе съ большимъ стволомъ и корнями, то вещество его является продуктомъ цѣлаго ряда превращеній воды, угольной кислоты и разнообразныхъ тѣлъ (солей), находящихся въ почвѣ; вѣсъ всѣхъ этихъ питательныхъ началъ точно равенъ вѣсу образовавшагося растенія: вещество измѣняло свою форму и свойства, но оно не творилось изъ ничего, и его вѣсъ остался неизмѣннымъ.

Этотъ примѣръ превращеній вещества есть одинъ изъ множества такихъ примѣровъ, которые приводятъ насъ къ заключенію, что масса вещества въ различныхъ превращеніяхъ остается безъ измѣненія, и эта истина, которая можетъ быть провѣрена на любой химической реакціи, составляетъ важнѣйшій законъ природы и называется *закономъ сохраненія матеріи.*

Исторія развитія химическихъ воззрѣній показываетъ, что законъ сохраненія вещества въ различныхъ превращеніяхъ признавался a priori уже древними греческими философами, и многіе ученые среднихъ вѣковъ высказывали тотъ взглядъ, что „изъ ничего не получишь чего-либо".

Въ XVIII вѣкѣ, въ 50-хъ годахъ, М. В. Ломоносовъ опубликовалъ свои опыты, въ которыхъ онъ показалъ, что при нагрѣваніи металловъ въ закрытомъ сосудѣ не происходитъ измѣненія вѣса. Но введеніемъ этого закона въ химію мы обязаны французскому ученому Антуану Лавуазье, который на основаніи своихъ классическихъ опытовъ (въ 1770 году) не только подтвердилъ справедливость этого положенія, но и показалъ, какое громадное значеніе имѣетъ этотъ законъ при изслѣдованіи химическихъ превращеній. Съ введеніемъ въ химію этого закона, въ ней устанавливается правильный научный методъ изслѣдованія явленій, и потому только съ этихъ поръ началась *наука химія.*

Законъ сохраненія матеріи читается такъ: *сумма вѣсовъ тѣлъ дѣйствующихъ равна суммѣ вѣсовъ тѣлъ происходящихъ*. Пусть A, B, C и т. д. обозначаютъ вѣса тѣлъ дѣйствующихъ, а $A_1$, $B_1$, $C_1$ и т. д.—вѣса тѣлъ происходящихъ; тогда приведенный выше законъ мы можемъ обозначить такъ:

$$A+B+C+...=A_1+B_1+C_1+...$$

На основаніи этого закона, мы можемъ каждое химическое превращеніе выразить посредствомъ уравненія. Химикъ, выражая, при своихъ изслѣдованіяхъ, то или другое химическое явленіе уравненіемъ, не пропускаетъ ни одного тѣла и легко можетъ опредѣлить вѣсъ одного изъ тѣлъ дѣйствующихъ или происходящихъ, если остальныя будутъ извѣстны.

Для того, чтобы лучше видѣть важность закона сохраненія матеріи при изслѣдованіи химическихъ явленій, обратимся къ нѣкоторымъ примѣрамъ:

1. Когда желѣзо находится на влажномъ воздухѣ, то оно ржавѣетъ, т.-е. покрывается слоемъ окиси, имѣющей землистый видъ и похожей на ту руду, изъ которой добывается само желѣзо. Чтобы понять, что такое ржавленіе желѣза, необходимо, прежде всего, приложить къ этому законъ сохраненія матеріи и, опираясь на этотъ законъ, прибѣгнуть къ вѣсамъ. Тогда опыты взвѣшиванія покажутъ намъ, что желѣзо при ржавленіи увеличивается въ вѣсѣ, и при томъ на столько, сколько вѣситъ кислородъ, поглощенный желѣзомъ изъ воздуха для образованія ржавчины. Ясно, что полученная ржавчина сложнѣе взятаго желѣза, и ея образованіе можетъ быть названо химическимъ соединеніемъ, такъ какъ произошло отъ соединенія металла желѣза съ кислородомъ воздуха. Такое соединеніе называютъ окисленіемъ. Не взвѣшивая дѣйствующихъ и происходящихъ тѣлъ и не выражая этого химическаго явленія посредствомъ уравненія, мы легко могли бы упустить изъ виду участіе воздуха и притти къ совершенно ложному объясненію явленія. И до тѣхъ поръ, пока Лавуазье не указалъ на значеніе вѣсовъ, не установилъ закона сохраненія матеріи и не разъяснилъ участія кислорода въ явленіяхъ горѣнія и окисленія, всѣ эти процессы понимались превратно.

2) Красный порошокъ окиси ртути при нагрѣваніи способенъ разлагаться на металлическую ртуть и газъ кислородъ. Чтобы разложить окись ртути, дѣлаютъ слѣдующій опытъ. Берутъ пробирный цилиндрикъ (рис. 1) изъ тугоплавкаго стекла, изогнутый, какъ показано на чертежѣ, и кладутъ въ него красную окись ртути, а въ горло его вставляютъ посредствомъ пробки газопроводную стеклянную трубку, открытый конецъ которой погружается въ ванну, наполненную водой. Если мы будемъ нагрѣвать окись ртути, то замѣтимъ, что въ ваннѣ сначала выдѣляются пузырьки воздуха, расширившагося отъ нагрѣванія, а потомъ, послѣ вытѣсненія воздуха, выходитъ особый газъ — кислородъ. Чтобы собрать этотъ газъ, мы наполнимъ водой стеклянный цилиндръ, закроемъ его пришлифованной стеклянной пластинкой и, опрокинувъ его въ ваннѣ, удалимъ пластинку; вода не будетъ выливаться изъ цилиндра, потому что этому помѣшаетъ атмосферное давленіе. Если подвести подъ цилиндръ съ водой стеклянную трубку, проводящую кислородъ, то пузырьки газа будутъ подниматься кверху и вытѣснять воду. Послѣ наполненія цилиндра газомъ, надо

сначала закрыть его подъ водою пришлифованной пластинкой, а потомъ вынуть изъ воды и перевернуть. Чтобы убѣдиться, что полученный газъ есть кислородъ, опустимъ въ цилиндръ тлѣющую лучинку; она тотчасъ вспыхнетъ и будетъ горѣть гораздо ярче, чѣмъ на воздухѣ. Кислородъ обладаетъ способностью производить горѣніе и этимъ сильно отличается отъ другихъ газовъ; способность воздуха поддерживать горѣніе и производить окисленіе объясняется тѣмъ, что въ воздухѣ находится нѣкоторое количество газа кислорода (около $^1/_5$ по объему). Въ изогнутой части пробирнаго цилиндрика мы замѣтимъ капельки жидкой ртути, которыя

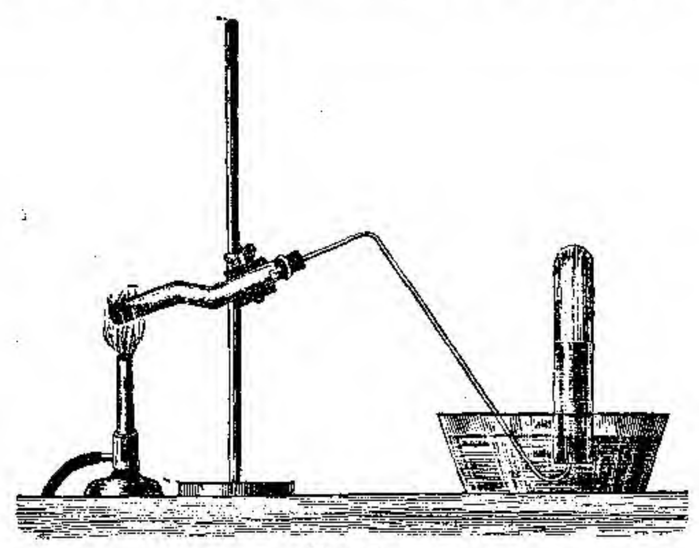


Рис. 1.

будутъ скопляться по мѣрѣ хода разложенія окиси ртути. Если взвѣсимъ взятую окись ртути и образовавшіеся продукты: металлическую ртуть и кислородъ, то мы увидимъ полное подтвержденіе закона сохраненія матеріи. Этотъ опытъ имѣлъ очень важное значеніе въ исторіи химіи для яснаго пониманія участія кислорода въ разнообразныхъ процессахъ окисленія и образованія тѣхъ землистыхъ веществъ (такъ называемыхъ рудъ), изъ которыхъ могутъ быть добыты металлы.

Теперь, послѣ ознакомленія съ величайшимъ закономъ природы, который управляетъ количествомъ вещества въ различныхъ химическихъ явленіяхъ, обратимся къ другому вопросу, съ самыхъ давнихъ поръ волновавшему умы ученыхъ и касающемуся предѣла превращаемости тѣлъ другъ въ дру-

га. Мы поражаемся громаднымъ множествомъ разнообразныхъ химическихъ превращеній однихъ тѣлъ въ другія, и въ то же время знаемъ, что нѣкоторыхъ превращеній одного тѣла въ другое мы не въ состояніи достигнуть ни при какихъ условіяхъ. Вопросъ этотъ волновалъ уже умы древнихъ ученыхъ, и въ глубокой древности, въ V вѣкѣ до Р. Хр., онъ рѣшался въ томъ смыслѣ, что кругъ химическихъ превращеній безграниченъ: надо знать только тѣ условія, при которыхъ получается то или другое тѣло,—и химикъ въ состояніи превратить какое угодно вещество даже въ царя металловъ, въ золото. Такъ думали потому, что все видимое нашего міра считали состоящимъ только изъ четырехъ элементовъ: воды, земли, воздуха и огня.

Зародившись еще въ древности, это ученіе о четырехъ элементахъ не сходило со сцены до конца XVIII столѣтія. Въ средніе вѣка въ Европѣ ученые, занимавшіеся различными химическими превращеніями и называемые алхимиками, держались почти того же ученія о безконечной превращаемости матеріи и ставили себѣ задачей открыть способы полученія философскаго камня, будто бы способнаго превращать металлы въ золото и молодить старое человѣческое тѣло. Алхимики, разсматривая химическія превращенія только съ качественной стороны и не прибѣгая никогда къ измѣренію и взвѣшиванію получаемыхъ и взятыхъ тѣлъ, не выработали себѣ опредѣленнаго метода изслѣдованія и потому въ теченіе цѣлыхъ столѣтій не могли сдѣлать изъ своей алхиміи настоящую науку. Но алхимики все-таки оказали химіи большую услугу тѣмъ, что продѣлали много превращеній и сдѣлали много открытій, которыя впослѣдствіи пригодились и въ промышленности и въ химіи.

Мы приведемъ здѣсь одну гипотезу, предложенную алхимиками и объединявшую извѣстные имъ факты; она представляетъ для насъ интересъ въ томъ отношеніи, что съ ея паденіемъ кончается эпоха алхиміи, отвергается безконечная превращаемость вещества и устанавливается точная наука *химія*.

Изучая различныя химическія реакціи, алхимики наиболѣе пользовались двумя химическими превращеніями: возстановленіемъ и окисленіемъ. Переходъ металла въ землистое состояніе, или известку, они называли окисленіемъ, а обратный переходъ называли возстановленіемъ. Такъ, напримѣръ, они брали руды желѣза, олова и пр., прокаливали ихъ

съ углемъ (иначе говоря, вели процессъ возстановленія) и получали чистый металлъ. Накаливая металлъ на воздухѣ, они замѣчали, что онъ ржавѣетъ, окисляется, переходитъ въ землистое состояніе. И вотъ для объясненія этого явленія въ 1723 году Сталь, врачъ прусскаго короля, далъ гипотезу, въ которой предполагалось, что всѣ тѣла состоятъ изъ невѣсомаго огневого вещества, называемаго *флогистономъ*, и изъ другого вещества, называемаго известкой, свойства которой для каждаго тѣла природы различны. Чѣмъ болѣе тѣло способно горѣть, тѣмъ болѣе оно богато флогистономъ. Сталь дѣлилъ всѣ тѣла на два разряда; къ одному относились тѣ,

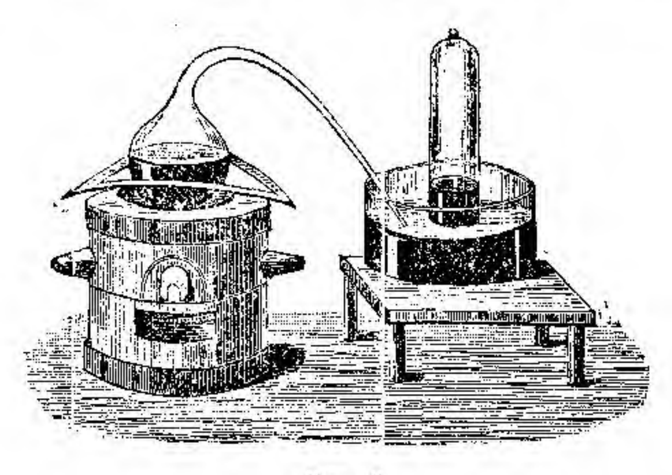


Рис. 2.

которыя способны горѣть, къ другому принадлежали негорючія. Въ первыхъ тѣлахъ находится носитель горючести, названный имъ флогистономъ, а во вторыхъ его нѣтъ. Уголь содержитъ очень много флогистона. Сталь считаетъ за сложныя тѣла тѣ, которыя способны горѣть, а остальныя, какъ не содержащія флогистона,—за простыя. Такимъ образомъ, металлы будутъ сложными тѣлами, состоящими изъ известки и флогистона. Стоитъ только металлъ нагрѣть на воздухѣ, и флогистонъ улетитъ, а известка, или окись, останется. Окиси опять можно придать флогистонъ, если прокалить ее съ углемъ; флогистонъ отъ угля присоединится къ окиси, и мы получимъ снова металлъ—сложное тѣло. Какъ видно, по гипотезѣ Сталя, тамъ, гдѣ мы нынѣ видимъ разложеніе, предполагалось соединеніе, а что мы считаемъ за простое тѣло, то считалось за сложное, и наоборотъ. Замѣчательно, что Сталю и его послѣдователямъ былъ извѣстенъ фактъ, что землистое

вещество, или окись, вѣситъ всегда болѣе, чѣмъ металлъ, изъ котораго она образовалась; но они, не имѣя правильнаго понятія о газовомъ состояніи, считали это обстоятельство не имѣющимъ значенія и предполагали, что флогистонъ, какъ вещество болѣе легкое, чѣмъ воздухъ, находясь въ тѣлѣ, стремится поднять его, т. е. уменьшить его вѣсъ, и что тѣло, потерявшее флогистонъ, вѣситъ болѣе, чѣмъ съ флогистономъ.

Гипотеза флогистона признавалась во второй половинѣ XVIII столѣтія всѣми алхимиками и составляла центръ ихъ ученія. Но въ 70-ыхъ годахъ XVIII столѣтія явился во Франціи знаменитый химикъ Лавуазье, который подвергъ ее строгой критической оцѣнкѣ. Въ 1774 году Лавуазье сдѣлалъ надъ окисленіемъ ртути знаменитый опытъ, которымъ онъ окончательно опровергъ гипотезу флогистона; онъ далъ истинную теорію горѣнія и окисленія и установилъ правильное понятіе о простыхъ и сложныхъ тѣлахъ. Этотъ опытъ, имѣющій важное значеніе въ исторіи химіи, заключается въ слѣдующемъ.

Въ стеклянную реторту, горло которой изгибалось, какъ показано на чертежѣ (рис. 2), Лавуазье влилъ 4 унціи чистой ртути, конецъ горла реторты былъ подведенъ подъ цилиндръ со ртутью, помѣщающійся, въ свою очередь, въ ваннѣ со ртутью. Передъ опытомъ Лавуазье строго опредѣлилъ объемъ воздуха надъ ртутью въ ретортѣ и въ цилиндрѣ; знать этотъ объемъ для него было очень важно, потому что сторонники гипотезы флогистона думали, будто, при окисленіи металла, выдѣляется флогистонъ, тогда какъ Лавуазье, отвергая существованіе флогистона, предполагалъ, что металлъ, при окисленіи своемъ, поглощаетъ часть воздуха. Приготовивъ описаннымъ выше образомъ приборъ, онъ нагрѣвалъ въ теченіе двѣнадцати дней реторту со ртутью до температуры, близкой къ температурѣ кипѣнія ртути.

При этихъ условіяхъ, ртуть окислилась и покрылась красными чешуйками (окисью ртути). По истеченіи двѣнадцати дней, опытъ былъ оконченъ, и, вмѣсто 50 куб. дюймовъ воздуха, бывшаго ранѣе опыта, оказалось только 42 куб. дюйма, при чемъ *вѣсъ* воздуха уменьшился на столько, на сколько увеличился *вѣсъ* ртути при окисленіи. Часть воздуха, которая присоединилась къ ртути, есть кислородъ, который, при болѣе сильномъ нагрѣваніи, снова можетъ быть выдѣленъ изъ окиси ртути, какъ это мы видѣли ранѣе. Оставшаяся

часть воздуха, которая неспособна соединяться съ металлами и не поддерживаетъ горѣнія, называется азотомъ; зажженная лучинка, при погруженіи въ него, моментально гаснетъ, какъ будто ее погрузили въ воду. Если же смѣшаемъ кислородъ съ азотомъ, то получимъ газъ, который имѣетъ всѣ свойства воздуха. Такимъ образомъ, этимъ опытомъ Лавуазье подтвердилъ законъ сохраненія матеріи и доказалъ, что металлы суть тѣла простыя, и что они, соединяясь съ кислородомъ, превращаются въ сложныя тѣла (окиси).

Лавуазье впервые установилъ, какія тѣла мы должны считать за простыя, и его представленія о простомъ тѣлѣ, просуществовавъ въ наукѣ болѣе ста лѣтъ, подверглись только за послѣднее время нѣкоторому измѣненію. Въ простыхъ тѣлахъ мы видѣли предѣлъ превращаемости вещества, и простыми тѣлами называли со временъ Лавуазье такія, которыя, при настоящемъ состояніи науки, не могли быть разложены на болѣе простыя части, не могли быть составлены изъ чего-либо и не могли превращаться другъ въ друга.

Давая такое опредѣленіе простому тѣлу, мы однако дѣлали оговорку: въ настоящее время мы не имѣемъ средствъ разложить наши простыя тѣла, но впослѣдствіи, наука, можетъ быть, и докажетъ возможность ихъ разложенія. Нынѣ, съ открытіемъ радіоактивныхъ элементовъ и изученіемъ ихъ свойствъ, было установлено, что радій, признаваемый по своимъ свойствамъ за простое тѣло, способенъ при обыкновенной температурѣ распадаться, при чемъ продуктами его распада являются газъ гелій и другія радіоактивныя простыя тѣла. Опыты съ другими радіоактивными простыми тѣлами подтвердили возможность превращенія ихъ въ другія простыя тѣла, и, такимъ образомъ, мы имѣемъ право говорить теперь о *трансмутаціи*, т. е. о превращеніи однихъ элементовъ въ другіе.

Однако, надо замѣтить, что эти превращенія идутъ помимо нашей воли, и мы не можемъ ни вызвать ихъ по нашему произволу, ни остановить.

Есть предположеніе, что вообще всѣ простыя тѣла обладаютъ радіоактивностью (излученіемъ) и способны тоже превращаться въ другія тѣла, но этотъ процессъ совершается такъ медленно, что мы не въ состояніи замѣтить ихъ *трансмутаціи*; чтобы видѣть, насколько медленно идутъ подобныя превращенія, можно указать на уранъ, который для своего распада требуетъ около 7.500.000.000 лѣтъ.

Принимая во вниманіе открытые факты, мы должны дать въ настоящее время такое опредѣленіе простому тѣлу: *простымъ тѣломъ мы называемъ такое, которое не можетъ быть изъ чего-либо составлено или разложено по нашему произволу.*

Изъ понятія о простомъ тѣлѣ вытекаетъ, что количество простого тѣла въ химическихъ превращеніяхъ остается постояннымъ, и что, при разложеніи сложнаго тѣла, мы можемъ получить только такія простыя тѣла, которыя входятъ въ его составъ.

Число извѣстныхъ до сихъ поръ простыхъ тѣлъ—около 80-ти. Нѣкоторыя изъ этихъ тѣлъ находятся въ очень небольшомъ количествѣ, другія встрѣчаются на землѣ въ громадныхъ количествахъ. Всѣ простыя тѣла могутъ быть раздѣлены на два класса: одни обладаютъ особымъ металлическимъ блескомъ, электро-и теплопроводностью, способны давать сплавы; ихъ называютъ металлами, каковы, напримѣръ, желѣзо, натрій; другія тѣла, у которыхъ нѣтъ такихъ признаковъ, называютъ не-металлами, или металлоидами, каковы, напримѣръ, сѣра, уголь, азотъ и т. п. Но установить точное раздѣленіе всѣхъ простыхъ тѣлъ на такіе два класса нельзя, потому что есть такія тѣла, у которыхъ означенные признаки выражены не достаточно рѣзко. Случается также, что одно и то же тѣло можетъ являться въ нѣсколькихъ видоизмѣненіяхъ, при чемъ одно обладаетъ свойствами металла, а другое—свойствами металлоида.

Чтобы химическія превращенія можно было выражать уравненіями, для простыхъ тѣлъ приняты особыя обозначенія, состоящія изъ начальныхъ буквъ ихъ латинскаго наименованія. Такъ, напримѣръ, для водорода—H (Hydrogenium), для кислорода—O (Oxygenium), для ртути—Hg, для желѣза Fe; другая буква прибавляется всякій разъ, когда уже есть одинаковая заглавная буква въ названіи другого простого тѣла, напр., *фтора*, для котораго принятъ знакъ F, т.-е. та же буква, съ которой начинается латинское названіе желѣза (ferrum).

Мы помѣщаемъ ниже перечень всѣхъ хорошо извѣстныхъ элементовъ съ соотвѣтственными знаками.

| Названія. | Знаки. | Атомные вѣса, или паи. | Названія. | Знаки. | Атомные вѣса или паи. |
|---|---|---|---|---|---|
| Водородъ | H | 1 | Рубидій | Rb | 85,2 |
| Гелій | He | 4 | Стронцій | Sr | 87,3 |
| Литій | Li | 7,01 | Итрій | Y | 89,6 |
| Берилій | Be | 9,08 | Цирконій | Zr | 90,4 |
| Боръ | B | 10,9 | Ніобій | Nb | 93,7 |
| Углеродъ | C | 11,97 | Молибденъ | Mo | 95,9 |
| Азотъ | N | 14,01 | Рутеній | Ru | 103,5 |
| Кислородъ | O | 16 | Родій | Rh | 104,1 |
| Фторъ | F | 19,06 | Палладій | Pd | 106,2 |
| Неонъ | Ne | 20 | Серебро | Ag | 107,65 |
| Натрій | Na | 23 | Кадмій | Cd | 111,7 |
| Магній | Mg | 23,94 | Индій | In | 113,4 |
| Алюминій | Al | 27,04 | Олово | Sn | 117,4 |
| Кремній | Si | 28,0 | Сурьма | Sb | 119,6 |
| Фосфоръ | P | 30,96 | Теллуръ | Te | 125 |
| Сѣра | S | 31,98 | Іодъ | J | 126,54 |
| Хлоръ | Cl | 35,37 | Ксенонъ | X | 128 |
| Калій | K | 39,01 | Цезій | Cs | 132,7 |
| Аргонъ | A | 39,9 | Барій | Ba | 136,86 |
| Кальцій | Ca | 39,91 | Лантанъ | La | 138 |
| Скандій | Sc | 43,97 | Церій | Ce | 141,2 |
| Титанъ | Ti | 48 | Дидимъ | Di | 142,1 |
| Ванадій | V | 51,1 | Иттербій | Yb | 172,6 |
| Хромъ | Cr | 52,45 | Танталъ | Ta | 182 |
| Марганецъ | Mn | 54,8 | Вольфрамъ | W | 183,6 |
| Желѣзо | Fe | 55,88 | Иридій | Ir | 192,5 |
| Кобальтъ | Co | 58,6 | Платина | Pt | 194,3 |
| Никкель | Ni | 58,6 | Осмій | Os | 195 |
| Мѣдь | Cu | 63,2 | Золото | Au | 196,7 |
| Цинкъ | Zn | 65,1 | Ртуть | Hg | 199,8 |
| Галлій | Ga | 69,9 | Таллій | Tl | 203,7 |
| Германій | Ge | 73,3 | Свинецъ | Pb | 206,4 |
| Мышьякъ | As | 74,9 | Висмутъ | Bi | 207,5 |
| Селенъ | Se | 78,87 | Радій | Ra | 226 |
| Бромъ | Br | 79,76 | Торій | Th | 232 |
| Криптонъ | Kr | 81,8 | Уранъ | U | 239,8 |

Для того, чтобы написать сложное тѣло, ставятъ рядомъ буквы, обозначающія простыя тѣла, изъ которыхъ оно состоитъ. Напримѣръ: HgO, FeO и т. д. Такое обозначеніе

сложнаго тѣла называется *формулой*. Мы увидимъ далѣе, что химическая формула показываетъ не только качественный, но и количественный составъ и притомъ не только вѣсовой, но и объемный. Такимъ образомъ, въ химіи для выраженія химическихъ превращеній принятъ особый языкъ, общій для химиковъ всѣхъ странъ и потому въ высшей степени удобный для изученія науки.

Мы опредѣляемъ сложное тѣло, какъ состоящее изъ нѣсколькихъ простыхъ тѣлъ. Но какъ мы должны понимать, что простое тѣло входитъ въ составъ сложнаго? Такъ, напримѣръ, если мы имѣемъ сложное тѣло HgO, т.-е. окись ртути, и говоримъ, что въ ней есть кислородъ, то значитъ ли это, что кислородъ, какъ простое тѣло, какъ газъ, находится въ этомъ сложномъ тѣлѣ? Нѣтъ, это значитъ только, что изъ окиси ртути мы можемъ выдѣлить кислородъ въ видѣ газа; въ окиси же ртути нѣтъ газа—кислорода, какъ нѣтъ въ ней и металла—ртути, а есть только вещество кислорода и вещество ртути. Вообще, опредѣляя составъ сложнаго тѣла изъ простыхъ, мы только указываемъ на тѣ простыя тѣла, которыя были взяты для его образованія, и которыя могутъ быть вновь изъ него выдѣлены; но мы не должны думать, что само простое тѣло находится въ сложномъ, а должны допустить, что оно незамѣтнымъ для насъ образомъ входитъ въ составъ сложнаго въ особомъ, неизвѣстномъ намъ состояніи. Это вещество мы называемъ *элементомъ*.

Элементы мы должны считать непревращаемыми другъ въ друга видами матеріи, сущность которыхъ не можетъ быть нами постигнута, потому что мы посредствомъ нашихъ чувствъ познаемъ (изучаемъ) не самую матерію, а только ея свойства.

Въ химіи мы изучаемъ не элементы, а простыя тѣла, какъ извѣстныя совокупности свойствъ, которыми они себя проявляютъ. Въ сложныхъ же тѣлахъ мы допускаемъ существованіе не простыхъ тѣлъ, а ихъ веществъ, или видовъ матеріи, называемыхъ элементами. Такъ, въ окиси ртути мы допускаемъ присутствіе двухъ элементовъ: кислорода и ртути, хотя, при разложеніи окиси ртути, мы получаемъ уже не элементы, а простыя тѣла съ опредѣленными свойствами: газъ кислородъ и металлъ ртуть [1]).

---

[1]) Къ *сожалѣнію*, въ химіи, въ большинствѣ случаевъ, мы не имѣемъ особыхъ названій для элемента и соотвѣтствующаго ему простого тѣла.

Итакъ, *простое тѣло характеризуется опредѣленною совокупностью свойствъ*, которыя могутъ быть нами изучены, и этимъ отличается отъ соотвѣтствующаго ему элемента, сущность котораго намъ неизвѣстна.

## Ученіе объ энергіи. Химическая энергія.

Многочисленныя измѣненія, которыя совершаются съ тѣлами, познаются нами субъективно, т.-е. посредствомъ нашихъ чувствъ, и замѣчаются нами только въ томъ случаѣ, когда они отличаются отъ тѣхъ, которыя присущи намъ самимъ. Такъ, если мы ѣдемъ въ вагонѣ съ одинаковою скоростью съ какой-нибудь повозкой, то ея движенія мы не замѣтимъ, точно такъ же мы не чувствуемъ давленія атмосферы, въ которой живемъ, и не ощутимъ теплоты окружающихъ предметовъ, если они имѣютъ теплоту нашего тѣла. Но зато всякое отклоненіе отъ этихъ величинъ: скорости, температуры, давленія тотчасъ познаются нами посредствомъ органовъ чувствъ.

Вообще, всѣмъ тѣламъ природы присущи извѣстныя величины скорости, теплоты, давленія и пр., которыя и въ нашихъ органахъ чувствъ имѣютъ опредѣленную величину (иногда и нуль), и мы познаемъ только отклоненія отъ нихъ.

Отсюда понятно, что въ тѣлѣ можетъ произойти какое-нибудь измѣненіе только въ томъ случаѣ, когда оно придетъ въ соприкосновеніе съ другимъ тѣломъ, у котораго такія величины, какъ скорость, давленіе, температура и пр., иныя, чѣмъ у перваго тѣла. Но такъ какъ измѣненіе этихъ величинъ въ тѣлахъ не производитъ никакого измѣненія въ вѣсѣ, то мы должны заключить, что онѣ не имѣютъ матеріальнаго характера. Но что же тогда обусловливаетъ движеніе, теплоту, электричество различныхъ тѣлъ, и что остается неизмѣннымъ въ разнообразныхъ измѣненіяхъ совершающихся съ тѣлами?

Мы должны допустить, что, кромѣ матеріи, которая остается неизмѣнной при всѣхъ процессахъ, есть еще нѣчто такое, что характеризуется свойствами неразрушаемости и несоздаваемости, и что мы называемъ *энергіей.*

Мы говоримъ, что тѣла обладаютъ *энергіей,* если они способны совершить работу; чѣмъ больше они способны

совершить работы, тѣмъ большій *запасъ энергіи* имъ присущъ. Такъ, напримѣръ, если происходитъ движеніе снаряда, то онъ при паденіи можетъ совершить работу, величина которой зависитъ отъ скорости полета снаряда и отъ его массы: чѣмъ большую скорость имѣетъ снарядъ, тѣмъ больше у него запасъ энергіи. Мы можемъ назвать энергію у движущагося снаряда энергіей движенія.

Разсмотрѣніе различныхъ явленій приводитъ насъ къ заключенію, что существуетъ цѣлый рядъ различныхъ формъ энергіи, которая бываетъ двоякаго рода: одна энергія—*явная*, которая легко можетъ быть нами замѣчена; она называется также кинетической энергіей; другая энергія носитъ названіе *потенціальной*, или *скрытой;* примѣрами послѣдней могутъ служить согнутая пружина, лежащій на подставкѣ камень, аккумуляторъ электричества, энергія массъ, притягивающихся по закону всемірнаго тяготѣнія.

*Кинетическая* энергія, въ свою очередь, можетъ существовать въ видѣ нѣсколькихъ формъ, каковы: 1) энергія движенія, или такъ называемая механическая, 2) тепловая энергія, 3) лучистая энергія, 4) электрическая энергія.

Потенціальная, или скрытая, энергія можетъ явиться вслѣдствіе извѣстнаго взаимнаго положенія двухъ или нѣсколькихъ тѣлъ. Такъ, два какія угодно тѣла, вслѣдствіе существующаго между ними тяготѣнія, обладаютъ потенціальной энергіей, иногда очень большой, какъ это имѣетъ мѣсто для солнца и земли.

Всѣ формы энергіи могутъ быть разложены на два фактора, произведеніе которыхъ даетъ числовую величину энергіи. Такъ, для механической энергіи факторомъ служитъ масса и квадратъ скорости, такъ какъ для измѣренія ея служитъ формула $\frac{1}{2}mv^2$; для электрической энергіи факторами будутъ электровозбудительная сила и количество электричества, и числовая ея величина будетъ представлена формулой $\varepsilon q$; для тепловой энергіи факторами будутъ температура и теплоемкость, и величина ея представится формулой $t.c$. Каждый изъ факторовъ имѣетъ свое особое значеніе. Условія равновѣсія той или другой формы энергіи между двумя или нѣсколькими тѣлами опредѣляются состояніемъ только одного изъ факторовъ, входящихъ въ формулу, выражающую величину энергіи. Для механической энергіи—это будетъ скорость, для тепловой—температура, для элект-

рической — электровозбудительная сила; между двумя тѣлами могутъ произойти измѣненія только тогда, когда указанные факторы будутъ имѣть различное значеніе взятыхъ тѣлъ; при равенствѣ этихъ факторовъ у взятыхъ тѣлъ никакого измѣненія въ нихъ не произойдетъ. Указанные факторы называются факторами *напряженія*. Другой факторъ, который входитъ въ формулу, служащую для измѣренія энергіи, не оказываетъ вліянія на измѣненія въ системѣ и называется *емкостью*: въ механической энергіи —это будетъ масса, въ тепловой—теплоемкость, въ электрической — электровозбудительная сила.

Къ ряду формъ потенціальной энергіи относится *химическая энергія*, которая составляетъ причину химическаго соединенія различныхъ тѣлъ между собою.

Два тѣла, которыя могутъ вступить въ химическое взаимодѣйствіе, обладаютъ, вслѣдствіе запаса химической энергіи, способностью производить работу. Такъ, напримѣръ, при горѣніи угля, т.-е. его соединеніи съ кислородомъ воздуха, освобождается большое количество тепловой энергіи, которая способна совершить какую угодно работу, приводя, напримѣръ, въ движеніе паровую машину.

Оба рода энергіи, а также всѣ формы ея обладаютъ способностью переходить одна въ другую. Такъ, напримѣръ, энергія движенія переходитъ въ тепловую, электрическая въ свѣтовую, химическая въ тепловую, а эта послѣдняя въ механическую, и т. д. Но превращенія одной формы энергіи въ другую подчинены *принципу сохраненія энергіи*, который имѣетъ такое же важное значеніе для физики и химіи, какъ и законъ сохраненія матеріи.

Чтобы выразить законъ сохраненія энергіи, мы назовемъ *эквивалентными* [*количествами* различныхъ формъ энергіи такія ихъ количества, которыя способны произвести одинаковую работу.

Тогда законъ сохраненія энергіи будетъ состоять въ слѣдующемъ:

*Энергія не исчезаетъ и не образуется вновь; но энергія одной формы можетъ перейти въ эквивалентное количество энергіи другой формы.*

Такъ, тепловая энергія можетъ превращаться въ механическую, и обратно, при чемъ опытъ показываетъ намъ, что нагрѣваніе 1 килограмма воды на 1° соотвѣтствуетъ такому количеству механической работы, которая была бы

произведена, если бы 1 кило воды упалъ съ высоты 427 метровъ. Наоборотъ, если бы мы захотѣли поднять 1 кило воды на высоту 427 метровъ, или 427 килогр. на 1 метръ, то пришлось бы затратить количество тепла, необходимое для нагрѣванія 1 килограмма воды на $1^0$; это число 427, устанавливающее эквивалентность между тепловой и механической энергіей называется *механическимъ эквивалентомъ*.

Вообще, въ природѣ мы повсюду видимъ превращеніе одной формы энергіи въ другую. Такъ, напримѣръ, когда тѣло падаетъ, то мы замѣчаемъ переходъ потенціальной энергіи въ энергію движенія, а затѣмъ, при ударѣ,—въ тепловую энергію.

Химической энергіей угля мы можемъ воспользоваться для полученія тепловой энергіи, которая переходитъ въ механическую для приведенія въ движеніе частей машины и станковъ.

Наименѣе извѣстна намъ *химическая энергія*, которую иногда называютъ *внутренней*. Подъ этой формой энергіи мы должны подразумѣвать ту способность, которая побуждаетъ тѣла вступать въ химическія превращенія. Предполагаютъ, что во всѣхъ тѣлахъ природы находится, въ большемъ или меньшемъ количествѣ, запасъ химической энергіи, который расходуется на образованіе какого-либо соединенія и на удержаніе элементовъ въ сложномъ тѣлѣ. Для химической энергіи также должны существовать особые факторы напряженія и емкости. Но факторъ напряженія для химической энергіи не можетъ быть измѣренъ, и потому мы не можемъ вычислить запасъ химической энергіи, какъ это мы дѣлаемъ для механической и тепловой энергіи. Факторъ напряженія для химической энергіи называютъ химическимъ потенціаломъ, и этотъ терминъ замѣняетъ собою такъ называемую силу химическаго сродства, являющуюся причиной химическаго взаимодѣйствія между тѣлами. Факторомъ *емкости* для химической энергіи будетъ *количество вещества*, участвующее въ реакціи. При изученіи химическихъ процессовъ оказалось, что химическая энергія переходитъ въ другія формы энергіи: тепловую, электрическую, свѣтовую и т. д., при чемъ этотъ переходъ подчиняется закону сохраненія энергіи. При образованіи химическихъ соединеній, можетъ выдѣляться или тепло или электричество; такъ, при горѣніи угля, водорода, выдѣляется тепло;

при раствореніи цинка въ сѣрной кислотѣ, мы можемъ получить электрическій токъ, и т. п.

Такъ какъ мы не можемъ знать весь запасъ химической энергіи, который находится въ элементахъ, то, пользуясь способностью химической энергіи превращаться въ тепловую и электрическую энергію и измѣряя количество послѣднихъ, мы будемъ судить о томъ, на сколько уменьшился запасъ химической энергіи при образованіи того или другого химическаго соединенія.

Такъ, напримѣръ, когда мы пропустимъ искру черезъ смѣсь изъ двухъ вѣсовыхъ частей водорода и шестнадцати вѣсовыхъ частей кислорода, то образуется вода, при чемъ выдѣлится громадное количество тепла, а именно 68,4 калоріи.

$$H_2+O=H_2O+\mathit{68{,}4\ кал.}$$

Если мы бросимъ порошокъ сурьмы въ атмосферу газа хлора, то при этомъ также выдѣлится такое громадное количество тепла, что во время опыта мы увидимъ, что металлъ сурьма нагрѣвается до бѣлаго каленія:

$$Sb+Cl_3=SbCl_3+\text{тепл. энергія.}$$

Реакціи, которыя идутъ съ выдѣленіемъ тепла, называются *экзотермическими* реакціями, а тѣла, которыя образуются при этомъ, называются *экзотермическими тѣлами*. Такія тѣла прочны, потому что они содержатъ въ себѣ меньшій запасъ энергіи, чѣмъ первоначально взятыя, и чтобы ихъ разложить на составныя части, надо затратить столько же тепла, сколько было затрачено для ихъ образованія.

Если же запаса химической энергіи у двухъ тѣлъ недостаточно для ихъ соединенія, то на реакцію необходимо затратить извѣстное количество тепловой энергіи, которая, превратясь въ химическую, пополнитъ недостающій запасъ, и реакція совершится.

Реакціи, которыя совершаются съ поглощеніемъ тепла, называются *эндотермическими*. Напримѣръ, соединеніе водорода съ іодомъ, требующее затраты 7 калорій тепла, есть реакція эндотермическая:

$$H+J=HJ-7\ \text{кал.}$$

Тѣла, которыя получаются при этомъ, называется *эндотермическими тѣлами*; они непрочны, потому что содержатъ большій запасъ химической энергіи, чѣмъ первоначально

взятыя; при ихъ разложеніи, выдѣляется столько же тепла, сколько его пошло на ихъ образованіе.

Разобранные нами примѣры показываютъ намъ, что, при химическихъ соединеніяхъ и разложеніяхъ, химическая энергія способна превращаться въ тепловую, и, по количеству выдѣленной или поглощенной тепловой энергіи, мы можемъ отчасти судить о запасѣ химической энергіи, бывшей въ тѣлахъ до реакціи. Методы изслѣдованія подобныхъ вопросовъ излагаются въ особомъ отдѣлѣ химіи, который называется *термохиміей*.

Химическая энергія обладаетъ еще слѣдующими свойствами: 1) она можетъ сохраняться въ тѣлахъ неопредѣленно долгое время: сколько бы то или другое тѣло ни пролежало, запасъ химической энергіи не измѣнится, и 2) химическая энергія для даннаго тѣла пропорціональна его массѣ.

Превращеніе одной формы энергіи въ другую, какъ учитъ термодинамика (*ученіе объ энергіи*), можетъ быть выполнено непосредственно въ большей или меньшей степени, смотря по формѣ энергіи, съ которой мы имѣемъ дѣло. Такъ, механическая и электрическая энергія могутъ вполнѣ превращаться одна въ другую, притомъ одинаково легко какъ въ одномъ, такъ и въ другомъ направленіи.

Обѣ эти формы энергіи легко могутъ превращаться въ тепловую энергію, но, обратно, превратить *нацѣло* тепловую энергію въ механическую и электрическую оказывается невозможнымъ. Притомъ надо замѣтить, что законъ сохраненія энергіи при этомъ не нарушается, и, взамѣнъ тепловой энергіи, превратившейся, напримѣръ, въ механическую энергію, появляется эквивалентное количество послѣдней формы энергіи. Такъ, напр., при работѣ паровой машины, только небольшая часть тепловой энергіи, полученной отъ сгоранія угля, можетъ быть превращена въ механическую работу, а остальное количество остается въ видѣ теплоты.

Вычисленіе того количества тепловой энергіи, которое можетъ быть при данныхъ условіяхъ превращено въ механическую энергію, совершается на основаніи *второго закона* термодинамики.

Если теперь обратиться къ химической энергіи, то, такъ какъ переходъ ея въ тепловую энергію и обратно можетъ быть совершенъ нацѣло, она должна быть одного и того же характера, какъ и тепловая энергія, и ее цѣликомъ нельзя превратить ни въ механическую, ни въ электрическую энергію.

Поэтому къ химическимъ реакціямъ, по предложенію Гельмгольца, необходимо также примѣнять второй законъ термодинамики и различать въ выдѣлившейся при реакціи химической энергіи двѣ части: одну часть энергіи, которая можетъ быть превращена въ механическую работу или электрическій токъ, и *другую часть*, которая выдѣляется при условіяхъ превращенія только въ видѣ тепла. Первая часть энергіи (F) была названа Гельмгольцемъ *свободной энергіей*, а вторая часть (G) *связанной* энергіей; сумма этихъ количествъ энергіи составляетъ весь запасъ выдѣлившейся химической энергіи, или измѣненіе внутренней энергіи системы:

$$U = F + G.$$

Это уравненіе можно прочитать такъ: измѣненіе внутренней энергіи системы равно суммѣ измѣненій его свободной и связанной энергіи. Когда происходитъ химическая реакція безъ затраты внѣшней энергіи, то количество химической энергіи уменьшается, и вмѣсто нея мы получаемъ работу (свободная энергія) и теплоту (связанная энергія). Для изученія химическихъ процессовъ очень важно знать какъ свободную энергію системы, такъ и тепловой эффектъ.

Каждый процессъ, совершающійся въ природѣ при постоянной температурѣ безъ участія посторонней энергіи, всегда сопровождается выдѣленіемъ работы. Система, обладающая большимъ запасомъ энергіи, способной перейти въ работу, будетъ находиться въ неустойчивомъ положеніи, и, наоборотъ, система будетъ имѣть устойчивое положеніе тогда, когда этотъ запасъ энергіи, способный перейти въ работу, будетъ минимальнымъ, т.-е. когда у нея свободная энергія будетъ имѣть наименьшую величину. Вообще, *всѣ процессы, которые совершаются при постоянной температурѣ сами собой, сопровождаются уменьшеніемъ свободной энергіи.*

Это положеніе даетъ возможность рѣшать вопросы о направленіи химическихъ реакцій, и отдѣлъ химіи, называемый химической механикой, указываетъ способъ пользованія для этой цѣли принципомъ уменьшенія свободной энергіи.

# Ученіе о газахъ.

Матерія можетъ являться въ трехъ различныхъ состояніяхъ: газообразномъ, жидкомъ и твердомъ. Мы послѣдовательно укажемъ на общія свойства этихъ состояній, а также и на тѣ законы, которые ими управляютъ, и начнемъ съ простѣйшаго состоянія — газоваго.

Отличительное свойство газовъ заключается въ томъ, что они наполняютъ данный объемъ и не имѣютъ внѣшней формы. Они обладаютъ вѣсомъ, при чемъ одинаковые объемы различныхъ газовъ имѣютъ различные вѣса. Поэтому характернѣйшее свойство газа есть его *плотность*, т.-е. *отношеніе вѣса какого-нибудь объема газа къ вѣсу такого же объема другого газа, который мы выбрали за нормальный*. За нормальный газъ можно принять или воздухъ, или водородъ; въ химіи, какъ увидимъ ниже, выгоднѣе принять водородъ.

Плотность газовъ и паровъ, знаніе которой имѣетъ большое значеніе въ химіи, можетъ быть опредѣлена различными методами.

Для опредѣленія плотности газовъ удобно примѣнять способъ Дюма, описываемый во всѣхъ курсахъ физики и заключающійся въ томъ, что опредѣляется *вѣсъ газа*, наполняющаго извѣстный объемъ стеклянной реторты при опредѣленной температурѣ и давленіи.

Для опредѣленія плотности паровъ наиболѣе удобнымъ является методъ В. Мейера, идея котораго заключается въ томъ, что измѣряютъ *объемъ*, занимаемый паромъ опредѣленнаго вѣсового количества даннаго вещества; объемъ пара измѣряется объемомъ вытѣсненнаго имъ изъ прибора воздуха; этотъ методъ называется объемнымъ, или способомъ вытѣсненія. Приборъ, въ которомъ производится опредѣленіе плотности пара, состоитъ (рис. 3) изъ сосуда A, помѣщаемаго въ болѣе широкій сосудъ B, на дно котораго налита жидкость E; точка кипѣнія послѣдней на 30°—40° выше т. к. той жидкости, плотность пара которой требуется опредѣлить. Верхняя, расширенная, часть сосуда A посредствомъ узкой стеклянной трубочки соединяется съ манометромъ C, въ который налита сѣрная кислота. Манометръ C окруженъ широкой трубкой, въ которую налита вода и вставленъ термометръ. Вещество взвѣшивается въ количествѣ не

болѣе 0,1 грамма въ запаянной ампулькѣ (тоненькая трубочка) и кладется въ расширенную часть сосуда А, которая закрывается гуттаперчевой пробкой, имѣющей посрединѣ стеклянную палочку. Жидкость Е нагрѣваютъ до кипѣнія и кипятятъ до тѣхъ поръ, пока весь приборъ А не прогрѣется

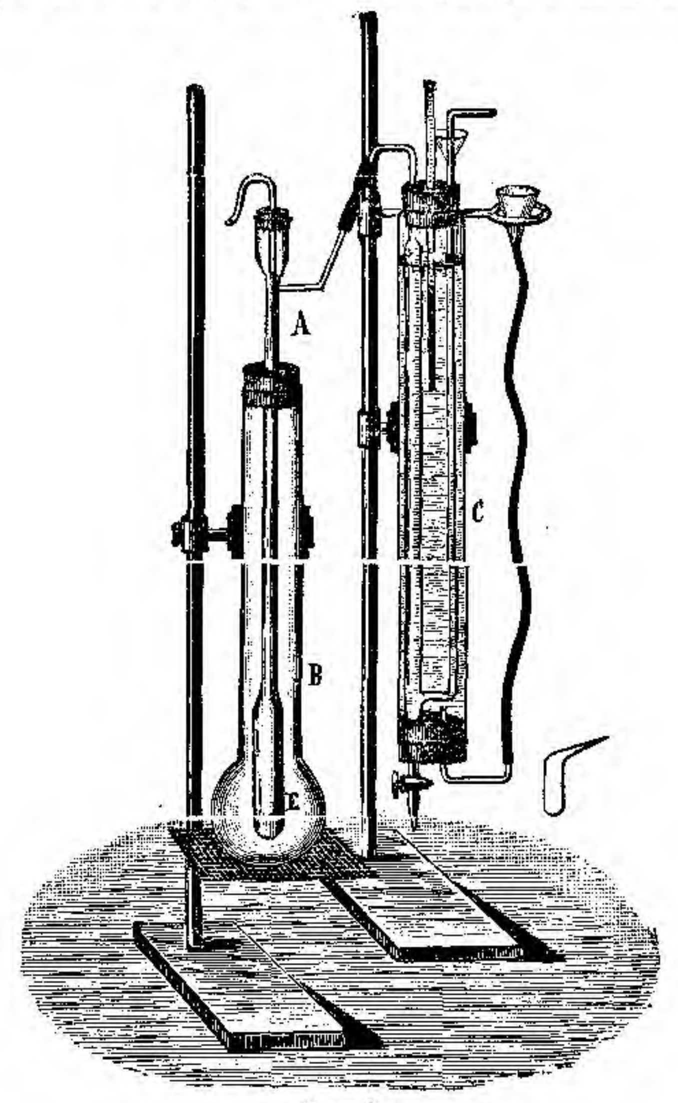



Рис. 3.

до температуры ея кипѣнія, на что будетъ указывать одинаковая высота сѣрной кислоты въ обоихъ колѣнахъ манометра; потомъ осторожнымъ надавливаніемъ на стеклянную палочку разбиваютъ ампульку, и послѣдняя падаетъ на дно сосуда А. Содержимое ампульки быстро обращается въ паръ

и вытѣсняетъ воздухъ изъ сосуда A въ манометръ, на что требуется не болѣе одной минуты. Во время вытѣсненія воздуха выливаютъ сѣрную кислоту изъ манометра и къ концу опыта приводятъ ее къ одному уровню въ обоихъ его колѣнахъ. Измѣрнвъ объемъ вытѣсненнаго воздуха и принявъ его равнымъ объему образовавшихся паровъ жидкости, замѣчаютъ давленіе и температуру и по формулѣ:

$$D=\frac{p\,(1+0{,}00367\,t)\,760}{v.\;0{,}00008957\,H}$$

вычисляютъ плотность пара D. Въ этой формулѣ v—объемъ воздуха, t—температура ванны манометра и H—высота барометра.

Газы, обладая различными удѣльными вѣсами, имѣютъ различныя химическія свойства, по которымъ мы легко можемъ ихъ отличать другъ отъ друга. Всѣ газы, до сихъ поръ извѣстные, могутъ быть обращены охлажденіемъ и сдавливаніемъ въ жидкости. На основаніи послѣдняго свойства мы можемъ составить себѣ понятіе о газахъ, какъ о сильно разрѣженныхъ и перегрѣтыхъ парахъ жидкостей, точки кипѣнія которыхъ лежатъ ниже температуры окружающей насъ среды.

Газы подчиняются приводимымъ ниже законамъ, которые устанавливаютъ зависимость между тремя величинами: *объемомъ*, *температурой* и *давленіемъ*.

Извѣстное количество газа, при температурѣ $t^0$ и давленіи p, занимаетъ опредѣленный объемъ v. Поэтому мы можемъ сказать, что объемъ газа есть нѣкоторая функція величинъ p и t (т. е. находится въ зависимости отъ нихъ):

$$v=f\,(p,\;t).$$

Мы разсмотримъ сначала, какъ эти величины измѣняются, если одна изъ нихъ остается постоянной, а потомъ установимъ зависимость между ними, если p, v и t—величины перемѣнныя.

### I случай. $t^0$ постоянно.

Если будемъ увеливать давленіе при постоянной температурѣ, то объемъ газа будетъ уменьшаться; наоборотъ: при уменьшеніи давленія, объемъ газа будетъ увеличиваться; опыты показываютъ, что объемы измѣняются во столько разъ, во сколько разъ измѣняются давленія. *Это законъ Бойля*,

*гласящій, что объемы, занимаемые газомъ, обратно пропорціональны давленіямъ.*

Алгебраическое выраженіе этого закона таково:

$$\frac{v}{v_1} = \frac{p_1}{p} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1),$$

откуда

$$vp = v_1 p_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2),$$

гдѣ $v$ есть объемъ газа при давленіи $p$, а $v_1$ есть объемъ газа при давленіи $p_1$. Изъ формулы (2) видно, что произведеніе давленія на объемъ для данной массы газа, при извѣстной температурѣ, есть величина постоянная.

## II случай. Давленіе p постоянно.

Гей-Люссакъ, на основаніи своихъ опытовъ, нашелъ, что *всѣ газы, независимо отъ ихъ природы, при равномѣрныхъ измѣненіяхъ температуры, измѣняютъ свой объемъ равномѣрно, и что приращенія объема прямо пропорціональны приращеніямъ температуры.*

Примемъ за единицу объемъ, занимаемый какимъ-либо газомъ при 0° по Ц. и при давленіи въ 760 мм. Если нагрѣемъ этотъ газъ до 100° по Ц., то объемъ его увеличится до 1,367. Слѣдовательно, при увеличеніи температуры на 1° Ц., объемъ газа возрастетъ на 0,00367, или на $^1/_{273}$ объема, измѣреннаго при 0°. Это число $^1/_{273}$ называется коэффиціентомъ расширенія газа.

Пусть будетъ $v_0$ объемъ газа при 0°, а $v_t$—объемъ его при $t^0$. При нагрѣваніи газа на 1°, объемъ его увеличится на $v_0\alpha$, а при нагрѣваніи на $t^0$, этотъ объемъ увеличится на $v_0\alpha t$, и потому объемъ газа при $t^0$ будетъ: $v_0 + v_0\alpha t$. Итакъ, $v_t = v_0 + v_0\alpha t$; отсюда

$$v^t = v_0 (1 + \alpha t) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

## III случай. Объемъ v постояненъ.

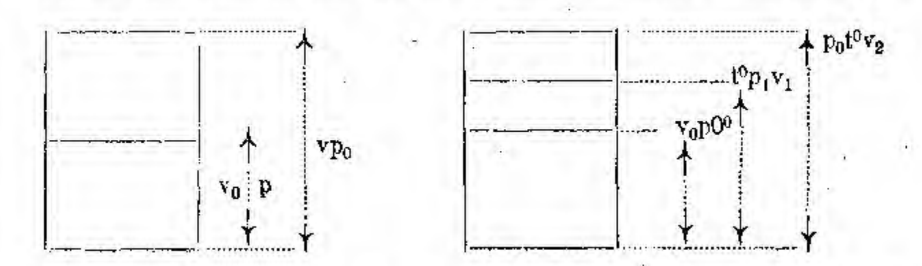
Если мы будемъ нагрѣвать газъ, не давая ему расширяться, то давленіе, или упругость газа, будетъ увеличиваться. Предположимъ, что газъ нагрѣтъ до температуры $t^0$, и пусть объемъ, который сначала былъ $v_0$, увеличится до $v$. Сожмемъ газъ, при той же температурѣ $t$, до объема $v_0$; тогда, по закону Бойля,

$$pv_0 = p_0 v \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Если подставимъ въ формулу (4) значеніе v изъ формулы (3), то получимъ:

$$p = p_0 (1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Уравненіе это показываетъ, что упругость газа, при постоянномъ объемѣ, съ увеличеніемъ температуры увеличивается на столько, на сколько увеличивается объемъ при




постоянномъ давленіи. Отсюда заключаемъ, что коэффиціентъ упругости, т. е. увеличеніе давленія газа, при нагрѣваніи на 1°, равняется коэффиціенту расширенія.

## IV случай.

Измѣняется давленіе, объемъ и температура.

Пусть газъ, при давленіи $p_0$ и температурѣ 0°, занимаетъ объемъ $v_0$. Нагрѣемъ газъ до $t^0$ при постоянномъ давленіи, и пусть объемъ его возрастетъ до $v_2$. Тогда, по закону Гей-Люссака,

$$v_2 = v_0 (1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

Теперь будемъ сжимать газъ при температурѣ $t^0$ до тѣхъ поръ, пока онъ не займетъ объема $v_1$ при давленіи $b_1$. Тогда, по закону Бойля,

$$v_2p_0 = v_1p_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Подставивъ въ формулу (7), вмѣсто $v_2$, его выраженіе изъ формулы (6), получимъ:

$$v_0p_0 (1 + \alpha t) = v_1p_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8),$$

откуда

$$v_0 = \frac{v_1p_1}{p_0(1-\alpha t)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9).$$

Это уравненіе позволяетъ вычислить объемъ газа при нормальной температурѣ и нормальномъ давленіи, если мы

знаемъ его объемъ при какой-нибудь иной температурѣ и иномъ давленіи.

Нормальной температурой называется температура тающаго льда, т. е. $0^0$, а нормальнымъ давленіемъ—давленіе ртутнаго столба въ 76 сантиметровъ высотой, равное давленію 1033 граммовъ на квадратный сантиметръ.

Если мы умѣемъ вычислить объемъ, занимаемый газомъ при нормальныхъ условіяхъ, то легко опредѣлить и его вѣсъ.

Вѣсъ P всякаго газа равняется занимаемому газомъ, при нормальныхъ условіяхъ, объему v, умноженному на плотность d взятаго газа и на вѣсъ $\triangle$ кубической единицы (тоже при нормальныхъ условіяхъ) того газа, по отношенію къ которому мы опредѣляемъ эту плотность:

$$p = v \cdot d \cdot \triangle \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10).$$

Такъ, напримѣръ, плотность углекислаго газа по отношенію къ воздуху равняется 1,529; вѣсъ одного литра воздуха 1,293 гр.; поэтому вѣсъ 1 литра углекислоты будетъ $1{,}293 \times 1{,}529 = 1{,}977$ гр.

Уравненія (9) и (10) позволяютъ рѣшать разнообразныя задачи, относящіяся къ газамъ, и имѣютъ большое значеніе въ физикѣ и химіи.

Уравненіе (8): $pv = p_0v_0\,(1 + at)$ мы можемъ преобразовать въ болѣе простое. Такъ какъ при нагрѣваніи на $1^0$, начиная отъ $0^0$, газъ расширяется на $^1/_{273}$ объема, измѣреннаго при $0^0$, то, наоборотъ, при охлажденіи газа, начиная отъ $0^0$, его объемъ будетъ уменьшаться, съ каждымъ градусомъ охлажденія, на $^1/_{273}$ объема, измѣреннаго при $0^0$; температуру—$273^0$ можно разсматривать, какъ начальную, и построить термометръ, у котораго каждый градусъ будетъ на $273^0$ ниже соотвѣтствующаго градуса обыкновеннаго сотеннаго термометра. Температура, измѣренная такимъ термометромъ, называется абсолютной температурой, и ее обозначаютъ буквой T, въ отличіе отъ обозначенія t обыкновенной температуры, такъ что

$$T = t + 273, \text{ a } t = T - 273 \quad \ldots\ldots \quad (11).$$

Подставляя въ формулу (8), вмѣсто t, его величину: T—273, мы получимъ; $pv = p_0v_0\left(1 + \frac{T - 273}{273}\right)$, откуда

$$pv = \frac{p_0v_0}{273}\,T.$$

Обозначивъ постоянную величину $\frac{p_0 v_0}{273}$ буквою R, получимъ:

$$pv = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12).$$

Равенство (12) означаетъ слѣдующее:

*Для данной массы газа произведеніе объема на давленіе пропорціонально абсолютной температурѣ газа.*

## Гипотеза Авогадро. Атомо-молекулярное ученіе.

Съ самаго начала открытія законовъ Бойля и Гей-Люссака, неизбѣжно долженъ былъ явиться вопросъ: почему газы, разнообразные по своимъ физическимъ и химическимъ свойствамъ, сжимаются и расширяются одинаково, если ихъ подвергать одинаковымъ давленіямъ и температурамъ? Объясненіе общности этихъ законовъ далъ впервые Авогадро въ началѣ прошлаго столѣтія (въ 1811 г.).

Уже давно предполагали, что газы состоятъ изъ мельчайшихъ молекулъ, раздѣленныхъ большими, сравнительно съ ихъ размѣрами, пространствами. Эти молекулы движутся все время съ большою скоростью во всѣхъ направленіяхъ; онѣ ударяются о стѣнки сосуда, въ который заключенъ газъ, и, отражаясь отъ нихъ, снова отталкиваются назадъ. Удары молекулъ газа и обусловливаютъ то давленіе, которое онъ оказываетъ на окружающую его оболочку; величина же этого давленія зависитъ отъ числа молекулъ газа, ихъ массы и скорости.

Изъ этой теоріи строенія газовъ, которая называется механической, или кинетической, выводятся путемъ математическихъ выкладокъ очень просто законы Бойля и Гей-Люссака, и устанавливается, что мѣриломъ скорости движенія газовыхъ молекулъ можетъ служить абсолютная температура газа. Чѣмъ выше температура, тѣмъ скорость движенія газовыхъ молекулъ болѣе, и тѣмъ, слѣдовательно, больше и ихъ живая сила[1]). Что молекулы газовъ имѣютъ самостоятельныя движенія, въ этомъ можно убѣдиться на слѣдующемъ простомъ опытѣ. Если взять два шарообразныхъ баллона, соединенныхъ между собою трубкой, и наполнить верхній баллонъ водородомъ, а нижній—кислородомъ, то молекулы кислорода, несмотря на большой удѣльный вѣсъ,

---

[1]) Живой силой мы называемъ произведеніе квадрата скорости на половину массы.

будутъ подниматься и распространяться въ средѣ водорода, молекулы котораго, въ свою очередь, будутъ опускатьтл въ нижній баллонъ и распространяться въ средѣ кислорода; это передвиженіе молекулъ одного газа въ среду другого, называемое диффузіей, окончится тогда, когда въ обоихъ баллонахъ будетъ одинаковая смѣсь обоихъ газовъ. Опыты показываютъ, однако, что скорость передвиженія газа въ среду другого, которое происходитъ даже и въ томъ случаѣ, если газы раздѣлены другъ отъ друга пористыми перегородками, зависитъ отъ его плотности, и чѣмъ послѣдняя больше, тѣмъ скорость диффузіи его меньше. На основаніи произведенныхъ опытовъ установлено, что:

*Скорости диффузій газовъ обратно пропорціональны квадратнымъ корнямъ изъ ихъ плотностей.*

Такъ, напримѣръ, для водорода и кислорода мы имѣемъ слѣдующую пропорціональность: $v:v_1=\sqrt{16}:\sqrt{1}$, гдѣ $v$ и $v_1$ — скорости диффузіи водорода и кислорода, а 16 и 1—плотности кислорода и водорода.

Имѣя механическую теорію строенія газовъ, мы можемъ объяснить приложимость законовъ Бойля и Гей-Люссака къ различнымъ газамъ, иначе говоря, отвѣтить на слѣдующій вопросъ: почему два газа, будучи подвергнуты одинаковымъ давленіямъ или нагрѣты на одинаковое число градусовъ, несмотря на разницу ихъ плотностей и химическихъ свойствъ, *измѣнятъ свои объемы на одинаковую величину?*

Итальянскій физикъ Авогадро далъ отвѣтъ на него въ слѣдующей простой гипотезѣ:

*Въ равныхъ объемахъ газовъ, при одинаковыхъ физическихъ условіяхъ* (давленіи и температурѣ), *находится одинаковое число молекулъ.* Какъ увидимъ впослѣдствіи, этотъ законъ привелъ къ установленію важнѣйшей гипотезы, заключающейся въ томъ, что *молекулы различныхъ газовъ, при одинаковыхъ физическихъ условіяхъ, занимаютъ равные объемы.*

Исходя изъ закона Авогадро, мы можемъ понять, почему всѣ газы, независимо отъ ихъ химической природы, сжимаются и расширяются одинаково.

Эта гипотеза Авогадро долго служила въ наукѣ только для разрѣшенія вышеуказаннаго вопроса, и лишь спустя 30—40 лѣтъ послѣ ея появленія, благодаря выведеннымъ изъ нея важнымъ слѣдствіямъ, которыя были подтверждены на опытахъ, ей суждено было стать, какъ это мы увидимъ далѣе, важнымъ закономъ химіи, устанавливающимъ пра-

вильное понятіе о молекулахъ простыхъ и сложныхъ тѣлъ.

Но такъ какъ до изложенія закона о молекулахъ намъ придется имѣть дѣло съ различными химическими соединеніями и съ ихъ химическими формулами, то для ясности изложенія слѣдуетъ теперь же ознакомиться вкратцѣ съ автомо-молекулярнымъ строеніемъ матеріи.

Въ настоящее время, на основаніи изученія различныхъ физическихъ свойствъ матеріи, принимается, что всѣ тѣла природы, простыя и сложныя, состоятъ изъ малѣйшихъ *частицъ*, или *молекулъ*, которыя не наполняютъ сплошнымъ образомъ пространства, а находятся на нѣкоторыхъ разстояніяхъ другъ отъ друга. Эти молекулы бываютъ постоянно въ движеніи, скорость котораго, какъ ужъ было сказано при разсмотрѣніи кинетической теоріи строенія газовъ, зависитъ отъ температуры тѣла.

Согласно съ современными представленіями, простыя тѣла состоятъ изъ мельчайшихъ частичекъ, недѣлимыхъ въ реальномъ смыслѣ и называемыхъ *атомами* (недѣлимый). Эти атомы въ простыхъ тѣлахъ слагаются также въ частицы, или молекулы тѣлъ; въ молекулахъ атомы также находятся въ движеніи, но образуютъ равновѣсную систему. Въ простыхъ тѣлахъ молекулы составлены только изъ однородныхъ атомовъ; напр., молекула водорода слагается только изъ атомовъ (двухъ) водорода.

Молекулы сложныхъ тѣлъ слагаются изъ разнородныхъ атомовъ; напр., молекула воды состоитъ изъ двухъ атомовъ водорода и одного атома кислорода.

Свойства атомовъ, входящихъ въ составъ молекулы даннаго тѣла, опредѣляютъ характеръ химическаго соединенія, и потому, зная составъ частицъ различныхъ соединеній, можно судить о ихъ химическихъ и физическихъ свойствахъ. Подъ *молекулой*, или *частицей* даннаго тѣла, мы подразумѣваемъ, согласно съ установившимся въ физикѣ взглядомъ, *то наименьшее количество вещества, которое способно существовать отдѣльно; атомъ* есть *наименьшее количество простого тѣла, входящее въ составъ молекулы.* Впослѣдствіи мы узнаемъ, что химія даетъ нѣсколько иное опредѣленіе молекулѣ, выводимое на основаніи опытовъ; приведенное же выше умозрительное опредѣленіе молекулы надо понимать такимъ образомъ, что если бы мы стали дробить или разлагать молекулу, то достигли бы того, что она распалась бы на атомы простыхъ тѣлъ, и сложное тѣло перестало бы существовать.

Можно поэтому сказать, что предѣлъ физической дѣлимости сложнаго тѣла есть молекула; далѣе молекулу можно только разложить химически на атомы.

Всѣ молекулы простыхъ и сложныхъ тѣлъ совершенно одинаковы между собой.

Для образованія молекулы атомы могутъ соединяться только въ цѣлыхъ числахъ, такъ какъ атомы въ реальномъ смыслѣ *недѣлимы*.

Атомы неизмѣнны, и имъ присущъ постоянный вѣсъ; поэтому атомы элементовъ входятъ въ составъ молекулы химическаго соединенія всегда въ опредѣленныхъ количественныхъ отношеніяхъ. Вѣсъ молекулы равенъ суммѣ вѣсовъ атомовъ, ее составляющихъ. Мы не можемъ знать абсолютную величину вѣса атома и потому опредѣляемъ только относительный вѣсъ атомовъ, принявъ за единицу вѣсъ атома нѣкотораго элемента; атомный вѣсъ всякаго другого элемента выражается отвлеченнымъ числомъ, обозначающимъ отношеніе его къ этой единицѣ; такъ, атомный вѣсъ кислорода есть 16 (O=16), атомный вѣсъ сѣры—32 (S=32), атомный вѣсъ водорода есть 1 (H=1).

*Химическія формулы*, которыя указываютъ составъ тѣлъ, всегда *представляютъ собою обозначеніе молекулъ химическихъ соединеній*.

Такъ, напр., формула сѣрной кислоты $H_2SO_4$ обозначаетъ молекулу этого соединенія, и вѣсъ молекулы сѣрной кислоты будетъ равенъ 98 вѣс. единицамъ:

$$H_2SO_4=H_2+S+O_4=1\times2+32+16\times4=98 \text{ вѣс. ед.}$$

---

## Общія свойства жидкихъ и твердыхъ тѣлъ.

Въ жидкомъ состояніи матерія не имѣетъ способности, подобно газамъ, равномѣрно наполнять всякій предоставленный ей объемъ; жидкости уже имѣютъ опредѣленный объемъ, чѣмъ онѣ рѣзко отличаются отъ газовъ, но уменьшеніе или увеличеніе объема жидкостей отъ измѣненія давленія и температуры очень незначительно.

Подобно газамъ, жидкости не имѣютъ опредѣленной формы, и видъ ихъ обусловливается всей совокупностью дѣйствующихъ на нихъ силъ.

Каждая летучая жидкость имѣетъ точку кипѣнія, подъ

которой надо разумѣть ту температуру, когда происходитъ образованіе пузырьковъ пара внутри жидкости, и, слѣдовательно, когда упругость пара жидкости равна давленію атмосферы. Для однородной жидкости точка кипѣнія остается постоянной во все время кипѣнія жидкости.

Твердыя тѣла имѣютъ и опредѣленный объемъ и опредѣленную форму, чѣмъ и отличаются отъ жидкостей. Твердыя тѣла обладаютъ особымъ свойствомъ, послѣ прекращенія дѣйствія на нихъ силъ, снова возвращаться къ прежнему своему состоянію. Это свойство называется упругостью.

Твердыя однородныя тѣла могутъ являться въ двухъ различныхъ состояніяхъ. Въ одномъ состояніи они имѣютъ правильное очертаніе геометрическихъ тѣлъ, съ гранями и углами, и называются кристаллическими тѣлами; въ другомъ состояніи они не имѣютъ правильнаго очертанія и называются аморфными тѣлами.

Если станемъ разбивать кристаллъ, то замѣтимъ, что онъ колется всегда на куски, которые сохраняютъ правильное очертаніе; такъ, напримѣръ, поваренная соль — кристаллъ который имѣетъ форму куба, при дробленіи всегда даетъ кусочки, имѣющіе грани куба. Аморфное же тѣло при раскалываніи даетъ всегда куски, не имѣющіе правильной геометрической формы. Такъ, напримѣръ, кубикъ, сдѣланный изъ стекла, при раскалываніи распадается на кусочки неправильной формы.

Изъ этого вытекаетъ, что въ кристаллическихъ тѣлахъ частицы сцѣплены по различнымъ направленіямъ неодинаково: кристаллъ колется по плоскостямъ, гдѣ сцѣпленіе наименьшее; эти плоскости называются плоскостями спайности.

Различное сцѣпленіе частицъ по разнымъ направленіямъ въ кристаллѣ можетъ оказывать вліяніе на распространеніе въ немъ свѣта и теплоты. Въ аморфныхъ тѣлахъ сцѣпленіе частицъ по всѣмъ направленіямъ одинаково.

Тѣла природы встрѣчаются въ разнообразныхъ кристаллическихъ формахъ; но все громадное ихъ разнообразіе можно свести въ шести *кристаллическимъ системамъ*, изъ которыхъ можно получить всѣ другія кристаллическія формы.

Признакомъ, опредѣляющимъ ту или другую кристаллическую систему, является степень симметріи кристалла, о которой можно имѣть представленіе, если мысленно прове-

сти въ кристаллѣ плоскости симметріи [1]). Тогда шесть кристалическихъ системъ будутъ слѣдующія: 1) правильная (9 плоск. симметріи), 2) гексагональная (7 плоск. симметріи), 3) квадратная (5 плоск. симметріи), 4) ромбическая (3 плоск. симметріи), 5) моносимметрическая (1 плоск. симметріи) и 6) асимметрическая (нѣтъ плоскости симметріи).

Твердыя тѣла способны обращаться въ жидкое состояніе. Температура, при которой это происходитъ, называется точкой плавленія. Для кристаллическихъ тѣлъ она постоянна во все время плавленія; аморфныя же тѣла не имѣютъ опредѣленной точки плавленія.

## Вода.

Изъ всѣхъ жидкостей наиболѣе распространенной и наиболѣе важной является *вода*.

Въ природѣ вода можетъ находиться въ трехъ различныхъ состояніяхъ: въ газообразномъ (паръ), жидкомъ (собственно вода) и твердомъ (ледъ).

Въ жидкомъ состояніи вода образуетъ ручьи, рѣки, озера и моря, съ поверхности которыхъ она постоянно испаряется, образуя облака, выливающіяся на землю въ видѣ дождя, который, проникая въ почву, даетъ необходимую влагу растеніямъ, поглощающимъ ее посредствомъ своихъ корней; кромѣ того, вода, падая на землю въ видѣ дождя, собирается для образованія рѣкъ, озеръ и т. д. Такимъ образомъ, мы видимъ въ природѣ круговоротъ воды, но количество послѣдней остается постояннымъ.

Въ естественныхъ водахъ рѣкъ, озеръ и морей содержатся въ видѣ раствора различныя вещества, въ особенности соли, и, смотря по количеству послѣднихъ, эти воды называются или *прѣсными* или *солеными*. Для питья употребляютъ только прѣсную воду рѣкъ и озеръ, въ которыхъ количество растворенныхъ солей очень мало; морская же вода, въ которой растворено около $3^{1}/_{2}\%$ солей, имѣетъ горько-соленый вкусъ и не можетъ быть употребляема въ пищу. Чтобы убѣдиться въ томъ, что вода содержитъ въ себѣ растворенныя соли, надо выпаривать ее въ какомъ-нибудь сосудѣ; послѣ удаленія воды посредствомъ выпариванія, на днѣ сосуда получится твердый остатокъ различныхъ солей, характеръ

---

[1]) Плоскостью симметріи называется плоскость, дѣлящая кристаллъ на такія двѣ половины, которыя относятся другъ къ другу, какъ предметъ къ своему изображенію въ зеркалѣ. Въ кубѣ можно провести 9 плоскостей симметріи, въ биквадратной пирамидѣ 5 и т. д.

которыхъ будетъ зависѣть отъ того, какая вода была взята. Нахожденіе этихъ солей въ водѣ объясняется тѣмъ, что ручьи и рѣки, протекая по земной поверхности или въ почвѣ, встрѣчаютъ на своемъ пути или соли, растворимыя въ водѣ, или такія горныя породы, которыя ею разлагаются, при чемъ вода забираетъ съ собою то, что можетъ въ ней раствориться. Если подземный ручей сильно насыщается какой-нибудь солью, количество которой въ обычныхъ водахъ ничтожно, то, вытекая на земную поверхность, онъ получаетъ названіе *минеральнаго* источника, который можетъ быть и теплымъ, нагрѣваясь подъ землею вслѣдствіе какихъ-нибудь вулканическихъ вліяній. Въ зависимости отъ характера солей и соединеній, которыя преобладаютъ въ минеральномъ источникѣ, ему дается соотвѣтственное названіе: желѣзистаго, сѣрнаго, щелочного и т. д. Если вода подземнаго ручья была насыщена подъ давленіемъ углекислаго газа, то такой источникъ, выходя на земную поверхность сильно кипитъ, что происходитъ отъ того, что часть раствореннаго углекислаго газа освобождается, такъ какъ, подъ давленіемъ атмосферы, вода можетъ растворять только опредѣленное количество углекислаго газа. Таковъ у насъ на Кавказѣ источникъ Нарзанъ.

Вода, употребляемая для питья, не должна содержать въ себѣ большого количества растворенныхъ солей, въ особенности углекислой извести, которая дѣлаетъ воду *жесткой*, т.-е. неспособной хорошо разваривать овощи и хорошо мылиться и образующей много накипи въ самоварахъ и въ котлахъ. Вода, употребляемая для питья, тѣмъ лучше, чѣмъ менѣе въ ней находится растворенныхъ органическихъ веществъ, которыя придаютъ ей буроватый цвѣтъ. Такая вода быстро портится—дѣлается тухлой. Содержаніе 0,01 грамма органическихъ веществъ въ одномъ литрѣ воды дѣлаетъ ее негодной къ употребленію. Хорошая вода должна содержать отъ 0,01% до 0,05% твердыхъ веществъ и отъ 25 до 50 куб. см. газовъ на литръ воды. Во всякой водѣ растворены газы главнымъ образомъ—воздухъ и углекислый газъ. Если воду нагрѣть, то эти газы выдѣлятся; но если такую воду оставить стоять на воздухѣ, то упомянутые газы снова въ ней растворятся. Присутствіе воздуха въ водѣ имѣетъ громадное значеніе въ природѣ, такъ какъ безъ него невозможна была бы жизнь рыбъ и другихъ водяныхъ животныхъ.

Естественныя воды не представляютъ собою такъ назы-

ваемой *химически-чистой воды*, для полученія каковой надо обыкновенную воду подвергнуть очищенію. Если воду процѣдить черезъ фильтровальную бумагу или черезъ слой толченаго угля, то вода освободится отъ всякихъ механическихъ примѣсей, красящихъ вещ ствъ и газовъ, которые легко поглощаются углемъ, но послѣ фильтраціи вода сохранитъ въ себѣ всѣ растворенныя соли, и, чтобы освободить отъ нихъ воду, ее слѣдуетъ подвергнуть перегонкѣ, т.-е. обратить въ пары, которые нужно охладить и собрать въ особомъ пріемникѣ.

Въ лабораторіяхъ и въ аптекахъ, гдѣ приходится имѣть дѣло съ химически-чистой водой, перегонку производятъ въ мѣдныхъ луженыхъ кубахъ съ крышкой и шлемомъ, изъ котораго водяные пары проходятъ по изогнутой трубкѣ, которая называется змѣевикомъ: послѣдній охлаждается водой циркулирующей въ сосудѣ, который носитъ названіе холодильника; изъ змѣевика вода стекаетъ въ подставленный сосудъ. Вода эта называется дистиллированной, или перегнанной водой, но и она не совсѣмъ химически-чистая: для полученія же совершенно химически-чистой воды требуется очень много предосторожностей и приходится производить перегонку въ платиновыхъ сосудахъ, а горячую воду, во избѣжаніе растворенія въ ней газовъ, охлаждать въ безвоздушномъ пространствѣ; такая вода употребляется только для особенныхъ опытовъ и для опредѣленія ея физическихъ свойствъ.

Физическія свойства воды слѣдующія. Температура таянія льда 0°, а температура кипѣнія, при давленіи 760 мм., 100° по Ц.; скрытая теплота плавленія воды 79,25 ед. тепла, а скрытая теплота парообразованія ея 537 ед. тепла на 1 кил. При охлажденіи плотность воды увеличивается только до извѣстной температуры, а именно до + 4° по Ц.; при этой температурѣ, вода имѣетъ наибольшую плотность, которая, при дальнѣйшемъ охлажденіи, уменьшается, такъ что вода дѣлается легче и остается на поверхности. Это обстоятельство имѣетъ громадное значеніе въ природѣ, такъ какъ при охлажденіи верхніе слои воды дѣлаются болѣе плотными, чѣмъ нижніе, и потому могутъ опускаться на дно рѣкъ и озеръ только до температуры + 4° Ц.; при дальнѣйшемъ же охлажденіи, они, дѣлаясь болѣе легкими, чѣмъ нижніе слои, остаются на поверхности, а потомъ обращаются въ ледъ. Такъ какъ ледъ плохой проводникъ тепла, то нижніе слои

воды рѣкъ и озеръ не могутъ промерзнуть до самаго дна, и потому въ водахъ умѣренныхъ странъ сохраняется жизнь рыбъ и другихъ водяныхъ животныхъ.

Вѣсъ кубическаго сантиметра воды, при температурѣ наибольшей ея плотности, принятъ равнымъ одному грамму. За единицу плотности принятъ удѣльный вѣсъ воды при температурѣ + 4° Ц. За единицу тепла, или малую калорію, мы принимаемъ количество тепла, которое нужно затратить, чтобы нагрѣть 1 граммъ воды на 1° Ц. Большая калорія— это количество тепла, потребное для того, чтобы нагрѣть 1 кило воды на 1° Ц. Плотность водяного пара по отношенію къ воздуху—0,627.

## Растворы.

Вода способна растворять въ себѣ различныя вещества: газообразныя, жидкія и твердыя, и получающіяся жидкости называются растворами. Растворы играютъ большую роль какъ въ лабораторіяхъ, такъ и въ промышленности; они имѣютъ большое значеніе въ природѣ, такъ какъ питаніе растеній минеральными солями можетъ совершаться только при ихъ помощи. Чтобы выяснить ту роль, которую играетъ вода въ растворахъ, мы разсмотримъ послѣдовательно всѣ явленія, которыми сопровождается раствореніе тѣлъ.

Если возьмемъ растворъ какого-нибудь тѣла, напримѣръ, поваренной соли, и осторожно, посредствомъ пипетки, выльемъ его подъ водой, помѣщенной въ стаканъ, избѣгая при этомъ смѣшенія раствора съ водой, то мы получимъ два слоя: нижній, болѣе тяжелый слой раствора поваренной соли, и верхній—водный. Если мы поставимъ стаканъ въ тихомъ мѣстѣ и время отъ времени будемъ брать пробы верхняго воднаго слоя, то замѣтимъ, что онъ содержитъ въ себѣ поваренную соль; содержаніе послѣдней будетъ съ теченіемъ времени увеличиваться до тѣхъ поръ, пока все содержимое стакана не будетъ представлять однороднаго раствора. Этотъ опытъ показываетъ намъ, что тяжелыя частицы поваренной соли поднимаются съ извѣстной силой кверху и стремятся равномѣрно распредѣлиться по всей массѣ воды. Дальнѣйшія пробы покажутъ, что наступившее равновѣсіе уже не нарушается. Способность проникновенія и равномѣрнаго распредѣленія растворенныхъ тѣлъ въ массѣ растворителя носитъ названіе *диффузіи* растворовъ. Диффузія совершается даже

въ томъ случаѣ, когда растворы отъ растворителя отдѣлены органическими перепонками, и мы можемъ, въ послѣднемъ случаѣ, измѣрить скорости диффузіи различныхъ растворовъ и сдѣлать подраздѣленіе твердыхъ тѣлъ по ихъ способности прохожденія черезъ органическія перепонки. Приборъ, служащій для этой цѣли, носитъ названіе діализатора. Онъ состоитъ изъ цилиндрическаго сосуда, въ который погружается бездонный цилиндръ; у этого послѣдняго, вмѣсто дна, натянута какая-нибудь органическая перепонка или пергаментная бумага. Если въ сосудѣ будетъ вода, а въ цилиндрѣ растворъ какой-нибудь соли, то, по истеченіи нѣкотораго времени, въ водѣ окажется соль, которая прошла черезъ органическую перепонку. Равновѣсіе наступитъ тогда, когда крѣпость раствора будетъ одинакова какъ въ сосудѣ, такъ и въ цилиндрѣ. Измѣряя количество диффундирующихъ солей въ равные промежутки времени, можно составить таблицу скоростей диффузіи для различныхъ тѣлъ. Опыты показываютъ, что тѣла, которыя быстро диффундируютъ, имѣютъ всегда кристаллическое сложеніе; поэтому они называются кристаллоидами; наоборотъ, тѣла, которыя диффундируютъ очень медленно, имѣютъ аморфное строеніе и называются коллоидами. Примѣромъ первыхъ тѣлъ служатъ всѣ соли, примѣромъ вторыхъ—бѣлокъ, крахмалъ, клей и т. п.

Распространеніе растворенпаго вещества въ среду растворителя представляетъ явленіе, очень схожее съ диффузіей газовъ, и изслѣдованія, которыя были сдѣланы съ растворами съ цѣлію узнать, въ какомъ состояніи въ нихъ находится растворенное вещество, привели къ убѣжденію, что растворенныя вещества внутри раствора подчиняются законамъ, аналогичнымъ газовымъ. Это примѣненіе простыхъ газовыхъ законовъ къ растворанпымъ веществамъ, сдѣланное Вантъ-Гоффомъ, имѣло очень большое значеніе въ наукѣ, такъ какъ дало возможность, какъ увидимъ ниже, не только понять многія явленія, происходящія при раствореніи тѣлъ, но также и опредѣлять вѣсъ молекулъ для такихъ соединеній, для которыхъ это сдѣлать было нельзя вслѣдствіе ихъ разложенія при обращеніи въ парообразное состояніе.

Чтобы видѣть аналогію состоянія растворепнаго вещества въ растворѣ съ газовымъ, представимъ себѣ, что мы имѣемъ растворъ сахара, и надъ нимъ помѣстимъ слой чистой воды, отдѣливъ послѣдній посредствомъ особой *пере-*

*городки*, которую будемъ называть *полупроницаемой*. Такое названіе перегородкѣ дается потому, что она свободно можетъ пропускать воду, но не способна пропускать растворенное въ водѣ вещество, въ нашемъ случаѣ—сахаръ. Подобную полупроницаемую перегородку можно получить, напримѣръ, такимъ образомъ: пористый глиняный горшокъ (ячейку) пропитываютъ сначала растворомъ сѣрнокислой мѣди, затѣмъ, тщательно промывъ ячейку, наполняютъ растворомъ желѣзистосинеродистаго калія; при этомъ снаружи и внутри глиняной стѣнки образуется сплошная оболочка желѣзистосинеродистой мѣди.

Если налить растворъ сахара въ такую ячейку и опустить послѣднюю въ воду, то, такъ какъ полупроницаемая стѣнка задерживаетъ диффузію растворяннаго сахара въ чистый растворитель, сахаръ будетъ оказывать нѣкоторое *давленіе* на полупроницаемую стѣнку. Это давленіе легко обнаружить и измѣрить, если ячейку закрыть пробкой, въ которую вставлена вертикальная трубка; вслѣдствіе того, что полупроницаемая стѣнка не можетъ подъ вліяніемъ давленія растворяннаго сахара, раздаться въ стороны, въ ячейкѣ, по принципу дѣйствія и противодѣйствія, разовьется сила, которая будетъ отталкивать растворъ сахара отъ стѣнокъ, отчего вода изъ наружнаго сосуда проникнетъ въ глиняную ячейку и заставитъ растворъ подняться въ вертикальной трубкѣ на такую высоту, при которой гидростатическое давленіе ограничитъ притокъ воды извнѣ. Это гидростатическое давленіе, измѣряемое столбомъ поднятаго раствора, равно давленію растворяннаго вещества на стѣнки ячейки. Послѣднее давленіе называется *осмотическимъ* давленіемъ.

Сходство осмотическаго давленія съ давленіемъ газа на стѣнки оболочки, въ которую онъ заключенъ, очевидно; какъ газъ, такъ и растворенное вещество обладаютъ стремленіемъ занять возможно большій объемъ; подобно тому, какъ молекулы газа мы можемъ какъ угодно раздвинуть посредствомъ увеличенія объема газа, мы можемъ и молекулы растворяннаго вещества раздвинуть прибавленіемъ растворителя къ данному раствору. Осмотическое давленіе даже для разбавленныхъ растворовъ достигаетъ значительной величины въ нѣсколько атмосферъ, и для его измѣренія къ ячейкѣ, вмѣсто вертикальной трубки, присоединяютъ ртутный манометръ.

Осмотическое давленіе зависитъ отъ крѣпости раствора и отъ температуры. Если температура постоянна, *то осмоти-*

*ческое давленіе пропорціонально концентраціи раствора,* т. е. процентному содержанію вещества въ растворѣ. Такъ, напримѣръ, 1% растворъ сахара имѣетъ осмотическое давленіе около 50 см. ртутнаго столба, а 4% растворъ сахара—около 208 см.

Этотъ законъ для осмотическаго давленія растворениаго вещества аналогиченъ газовому закону Бойля, по которому давленіе пропорціонально плотности газа—концентраціи газа. *Осмотическое давленіе увеличивается пропорціонально температурѣ и при томъ для всѣхъ растворенныхъ веществъ въ одинаковомъ отношеніи.* Величина этого отношенія одинакова съ коэффиціентомъ для газовъ $\alpha = 0{,}00367$, и, слѣдовательно, осмотическое давленіе P при какой-нибудь температурѣ $t^0$, если осмотическое давленіе при 0° есть $P_0$, будетъ

$$P = P_0\ (1 + \alpha t).$$

Если законы, управляющіе измѣненіемъ осмотическаго давленія въ зависимости отъ давленія и температуры, одинаковы съ газовыми, то для него можно примѣнить уравненіе газоваго состоянія.

$$Pv = RT,$$

гдѣ P осмотическое давленіе, v объемъ раствора, *величина обратная концентраціи,* и T абсолютная температура, а R постоянная величина, которая, на основаніи произведенныхъ опытовъ, близка къ той же величинѣ для газовъ.

Сходство законовъ осмотическаго давленія растворовъ съ законами газоваго состоянія заставляло предполагать еще болѣе глубокую аналогію между свойствами растворениаго вещества въ растворителѣ и свойствами газовъ. Установленіе такой аналогіи было сдѣлано окончательно Вантъ-Гоффомъ, который показалъ посредствомъ простыхъ вычисленій, что *осмотическое давленіе растворовъ* (не крѣпкихъ) *равно давленію, которое произвело бы растворенное вещество, если бы оно занимало въ газообразномъ состояніи такой же объемъ, какой занимаетъ растворъ.*

Что касается точности и примѣнимости законовъ, управляющихъ осмотическимъ давленіемъ растворовъ, то здѣсь слѣдуетъ замѣтить, что они имѣютъ мѣсто, главнымъ образомъ, для разбавленныхъ растворовъ, подобно тому, какъ и газовые законы Бойля и Гей-Люссака вполнѣ точно примѣняются къ разрѣженнымъ газамъ.

Растворяя тѣло, мы замѣчаемъ, что въ опредѣленномъ

количествѣ жидкости, при извѣстной температурѣ и давленіи, не можетъ раствориться болѣе нѣкотораго опредѣленнаго количества этого тѣла, такъ что, при данныхъ условіяхъ, всегда существуетъ извѣстный предѣлъ растворимости даннаго вещества. Когда этотъ предѣлъ достигнутъ, растворъ называютъ *насыщеннымъ*. То количество тѣла, которое способно раствориться въ 100 вѣсовыхъ единицахъ воды, называется *коэффиціентомъ растворимости*.

Для большинства тѣлъ, съ увеличеніемъ температуры, коэффиціенты растворимости увеличиваются, т.-е. при нагрѣваніи вода способна растворять большее количество соли, чѣмъ при обыкновенной температурѣ. Но есть такія соли, у которыхъ коэффиціентъ растворимости почти не измѣ-

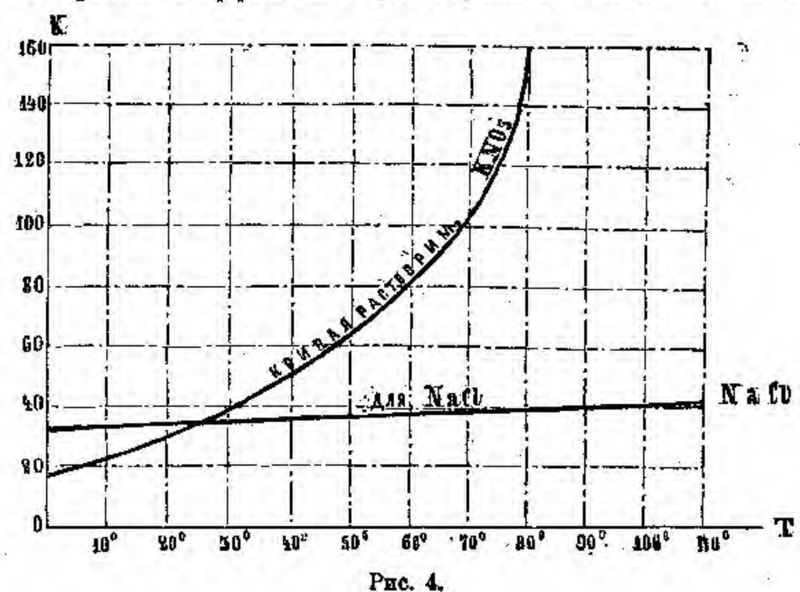



Рис. 4.

няется; такова поваренная соль; есть и такія соли, у которыхъ коэффиціентъ растворимости при нагрѣваніи то увеличивается, то уменьшается; напримѣръ, глауберова соль, или сѣрнокислый натрій. Если мы будемъ откладывать по оси абсциссъ температуры, а по оси ординатъ коэффиціенты растворимости, то получимъ кривыя растворимости, которыя будутъ имѣть различныя положенія, въ зависимости отъ измѣненія температуръ и коэффиціентовъ растворимости, какъ это видно на чертежѣ (рис. 4).

Эти кривыя растворимости солей позволяютъ рѣшать различныя задачи, которыя часто имѣютъ большое значеніе

въ техникѣ; такъ, напримѣръ, если мы имѣемъ насыщенный при извѣстной температурѣ растворъ соли, у которой коэффиціентъ растворимости, съ увеличеніемъ температуры, возрастаетъ, то, при охлажденіи этого раствора до нѣкоторой температуры, изъ него должно выдѣлиться извѣстное количество соли. Имѣя для данной соли кривую растворимости, мы легко можемъ сказать, сколько должно выдѣлиться этой соли, такъ какъ количество послѣдней выразится разностью ординать, отвѣчающихъ разсматриваемымъ температурамъ. Кривыя растворимости были впервые построены французскимъ ученымъ Гей-Люссакомъ.

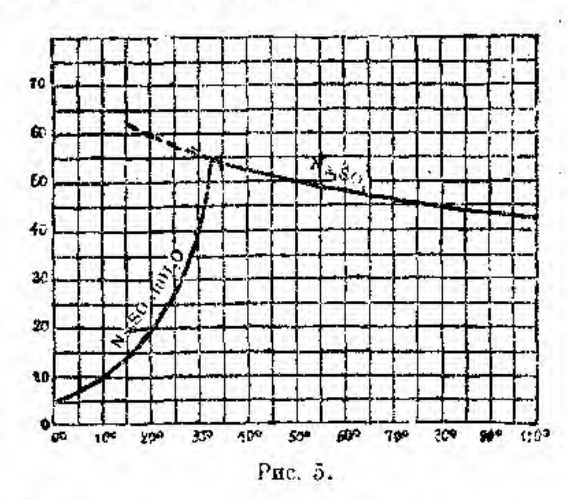


Рис. 5.

Для нѣкоторыхъ солей растворимость увеличивается только до нѣкоторой температуры, а при дальнѣйшемъ нагрѣваніи растворимость уменьшается. Подобное явленіе мы можемъ наблюдать при раствореніи глауберовой соли, или сѣрнокислаго натрія ($Na_2SO_4 10H_2O$). Наибольшая растворимость этой соли наблюдается при 32°, послѣ чего растворимость ея падаетъ (рис. 5). Такое измѣненіе растворимости глауберовой соли можно объяснить тѣмъ, что эта соль, содержащая десять молекулъ воды, при 32° разлагается, при чемъ образуется безводная соль ($Na_2SO_4$), растворимость которой будетъ иная, чѣмъ десятиводной исходной соли. Кривая растворимости безводной соли пересѣчетъ кривую растворимости десятиводной соли при 32°, при чемъ концентрація растворовъ обѣихъ солей при этой температурѣ будетъ одинаковой. Растворимость безводной соли можетъ быть опредѣлена до 100°, между тѣмъ какъ растворимость

десятиводной соли, вслѣдствіе ея разлагаемости, можетъ быть опредѣлена только до 32°.

Въ растворахъ мы можемъ произвольно измѣнять количество воды, иначе говоря, произвольно разбавлять растворъ; что же касается другой составной части растворовъ—раствореннаго тѣла, то здѣсь мы имѣемъ предѣлъ. и больше извѣстнаго его количества мы не въ состояніи растворить въ водѣ. Послѣднее обстоятельство заставляетъ смотрѣть на растворы иначе, чѣмъ на механическія смѣси, въ которыхъ количество составныхъ частей мы можемъ измѣнять въ какихъ угодно отношеніяхъ, и сближаетъ растворы съ химическими соединеніями, въ которыхъ, какъ увидимъ впослѣдствіи, мы имѣемъ всегда *постоянное вѣсовое соотношеніе вѣсовыхъ частей.* Образованіе химическихъ соединеній въ растворахъ во многихъ случаяхъ подтверждается довольно точно различными способами.

Для характеристики самаго образованія растворовъ разсмотримъ явленія, которыя сопровождаютъ раствореніе тѣлъ въ водѣ.

*Выдѣленіе тепла при раствореніи.* При раствореніи тѣлъ въ водѣ, мы часто наблюдаемъ выдѣленіе тепла, иногда очень значительнаго, и это обстоятельство должно быть считаемо за признакъ химизма растворовъ, т.-е. указывать, что растворяемое тѣло вступаетъ въ химическое соединеніе съ водой. Очень характерный примѣръ—это раствореніе сѣрной кислоты въ водѣ: оно сопровождается выдѣленіемъ чрезвычайно большого количества тепла. Ѣдкое кали и ѣдкій натръ, при раствореніи въ водѣ, также выдѣляютъ тепло.

*Повышеніе точки кипѣнія.* Замѣчено, что точка кипѣнія растворовъ всегда бываетъ выше точки кипѣнія воды, и что температура ихъ кипѣнія возрастаетъ съ увеличеніемъ ихъ концентраціи, т.-е. съ увеличеніемъ процентнаго содержанія соли; вмѣстѣ съ тѣмъ, упругость пара растворовъ менѣе упругости чистой воды, и пониженіе упругости паровъ растворовъ уменьшается пропорціонально концентраціи. Такъ, если на 100 гр. воды будетъ въ растворѣ 1, 5, 10 гр. поваренной соли (NaCl), то при 100° упругость растворовъ понижается на 4, 21 и 43 мм. ртутнаго столба—противъ 760 мм., которое представляетъ упругость воды при этой температурѣ. Поэтому растворъ нужно нагрѣть до болѣе высокой температуры, чтобы онъ закипѣлъ. На рис. (6) видно, что кривая упругости растворовъ лежитъ ниже кривой упругости рас-

творителя (абсциссы—температуры, а ординаты—упругости, пунктирная линія соотвѣтствуетъ давленію пара въ 760 мм., при которомъ происходитъ кипѣніе каждой жидкости).

Температура кипѣнія данной жидкости опредѣляется точкой пересѣченія кривой упругости паровъ съ горизонтальной пунктирной линіей, которая отвѣчаетъ давленію пара въ 760 мм.; температура кипѣнія раствора опредѣляется также точкой пересѣченія кривой упругости паровъ раствора съ той же горизонтальной линіей, и эта точка будетъ находиться выше точки кипѣнія растворителя.

*Пониженіе точки замерзанія.* Точно такъ же было давно замѣчено, что температура замерзанія водныхъ растворовъ лежитъ ниже 0°, и температура замерзанія растворителя понижается пропорціонально ихъ концентраціи. Такъ, если въ

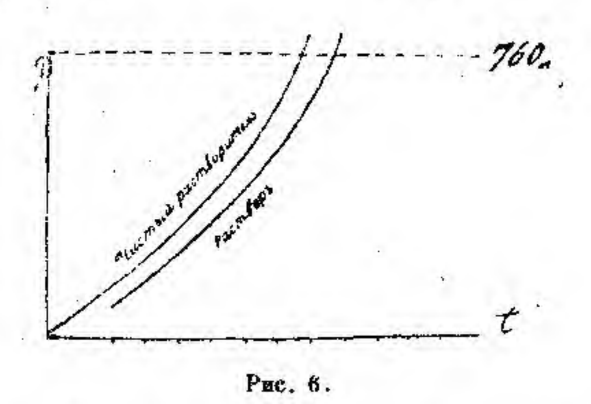



Рис. 6.

100 гр. воды растворить 1, 5 и 10 гр. поваренной соли, то замерзаніе воды, т. е. образованіе льда, происходитъ ниже 0° на 0°,58, 2°,91 и 6°,10.

На рисункѣ (7) ординаты изображаютъ давленія паровъ, а абсциссы—температуры. Повышеніе упругости паровъ для льда, съ измѣненіемъ температуры, происходитъ въ большей степени, чѣмъ для паровъ воды, почему кривая для льда идетъ круче. При 0° ледъ и вода могутъ находиться вмѣстѣ продолжительное время, и давленіе ихъ паровъ будетъ одинаковымъ (4,6 мм. ртутнаго столба).

Такъ какъ кривая упругости паровъ всякаго раствора лежитъ ниже такой же кривой растворителя, то кривая раствора пересѣчетъ кривую льда ниже 4,6 мм. и, слѣдовательно, ниже 0°. При этой температурѣ ледъ и растворъ будутъ имѣть одинаковую упругость паровъ и могутъ суще-

ствовать одновременно въ теченіе продолжительнаго времени только при этой, болѣе низкой, температурѣ.

На основаніи изложеннаго, не трудно объяснить, почему ледъ таетъ, когда посыпаютъ его солью, и почему происходитъ сильное пониженіе температуры при смѣшеніи соли со льдомъ. На поверхности льда соль образуетъ растворъ, и ледъ не можетъ существовать въ присутствіи этого раствора при 0°; вслѣдствіе этого, ледъ таетъ и при этомъ поглощаетъ тепло, пока температура смѣси не понизится до -21°, которая и отвѣчаетъ температурѣ замерзанія насыщеннаго раствора поваренной соли. Ниже этой температуры соль не оказываетъ никакого дѣйствія на ледъ. На этомъ основано приготовленіе различныхъ охладительныхъ смѣсей, при чемъ для ихъ образованія берутъ смѣси льда съ различными солями.

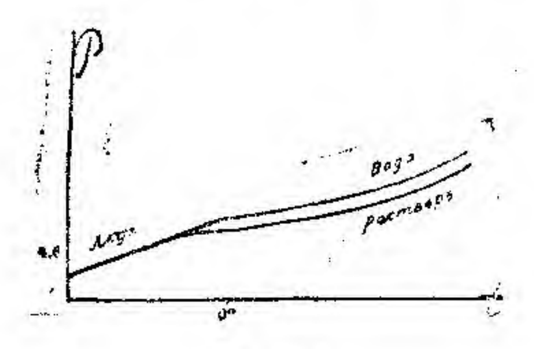



Рис. 7.

*Сжатіе при раствореніи.* При смѣшеніи извѣстнаго объема крѣпкаго раствора соли съ опредѣленнымъ объемомъ воды, часто можно наблюдать, что полученный объемъ новаго раствора не равенъ суммѣ первоначально взятыхъ объемовъ, и при этомъ обнаруживается сокращеніе объема, или, какъ говорятъ, сжатіе растворовъ. Замѣчательно наглядными примѣрами этого сжатія могутъ служить растворы сѣрной кислоты и спирта въ водѣ; такъ, напримѣръ, 50 куб. см. спирта съ 50 куб. см. воды даютъ только 95 куб. см. раствора, вмѣсто 100 куб. см. Такъ какъ сжатіе объемовъ наблюдается обыкновенно при химическихъ соединеніяхъ, то сжатіе растворовъ можетъ служить признакомъ химизма растворовъ, и, измѣряя величину этого сжатія, мы можемъ даже нѣкоторымъ образомъ судить о степени этого химизма.

*Выдѣленіе изъ растворовъ кристалловъ, содержащихъ кристаллизаціонную воду.*

Когда мы имѣемъ насыщенный растворъ какой-нибудь соли, то, при его испареніи, тотчасъ же начинается выдѣленіе изъ раствора кристалловъ соли, которые падаютъ на дно сосуда. Эти кристаллы, вначалѣ чрезвычайно маленькіе, могутъ съ теченіемъ времени, по мѣрѣ испаренія воды изъ раствора, расти, такъ какъ на нихъ отлагаются тѣ частицы соли, которыя выдѣляются изъ раствора. Кристаллы многихъ солей, выдѣляясь изъ растворовъ, содержатъ въ себѣ воду. Для того, чтобы показать, что эта вода, удерживаемая кристаллами, соединена съ солью химически, мы обратимся къ примѣру и на немъ изслѣдуемъ это явленіе.

Насыщенный растворъ мѣднаго купороса (химическая формула котораго есть $CuSO_4 5H_2O$) при испареніи выдѣляетъ большіе призматическіе кристаллы синяго цвѣта, которые содержатъ въ себѣ воду. Дѣйствительно, если мы отдѣлимъ кристаллы отъ насыщеннаго раствора, просушимъ ихъ между листами пропускной бумаги и опредѣленное, взвѣшенное количество ихъ будемъ нагрѣвать продолжительное время при 100° Ц., то замѣтимъ, что они измѣнили свой цвѣтъ на зеленый, и, вслѣдствіе потери воды, уменьшились въ вѣсѣ. Но, при этой температурѣ, не вся вода можетъ быть удалена изъ кристалловъ; необходимо нагрѣвать соль до 250° для того, чтобы получить порошокъ бѣлаго цвѣта, не содержащій вовсе воды. Опытъ показываетъ, что молекула мѣднаго купороса способна удерживать пять молекулъ воды (формула частицы воды $H_2O$), такъ что формула кристалловъ мѣднаго купороса будетъ $CuSO_4 5H_2O$; при нагрѣваніи до 100° Ц., кристаллы теряютъ $^4/_5$ всей воды, т.-е. 4 частицы, а при 250° они теряютъ послѣднюю частицу воды. Если бѣлый порошокъ мѣднаго купороса облить водой, то онъ жадно соединится съ нею, пріобрѣтетъ снова синій цвѣтъ, и количество присоединившейся воды всегда будетъ постояннымъ; кристаллы мѣднаго купороса всегда будутъ содержать 64% соли и 36% воды. Эти данныя вполнѣ позволяютъ считать соединеніе соли $CuSO_4$ съ водой настоящимъ химическимъ соединеніемъ, такъ какъ оно образуется съ выдѣленіемъ тепла, составныя части, его образующія, входятъ въ строго опредѣленныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ, и, кромѣ того, мы наблюдаемъ здѣсь измѣненіе свойствъ вещества, а именно—переходъ бѣлой сѣрномѣдной соли въ синіе кри-

сталлы мѣднаго купороса. Вода, вошедшая въ составъ кристалловъ, носитъ названіе *кристаллизаціонной воды*, и она химически соединена съ солью. Такая вода непрочно удерживается въ кристаллахъ, и очень часто можно наблюдать, что, при лежаніи ихъ на воздухѣ, она улетучивается изъ нихъ; такое явленіе называютъ *вывѣтриваніемъ*.

Такимъ образомъ, изъ насыщенныхъ растворовъ могутъ выдѣляться кристаллы солей, содержащіе часто кристаллизаціонную воду, которая химически связана съ солями; эти соединенія часто называютъ кристаллогидратами, и они являются вполнѣ *опредѣленными химическими соединеніями*.

*Раствореніе газовъ въ водѣ*. Газы, приходя въ соприкосновеніе съ водой, могутъ въ ней растворяться, подобно твердымъ и жидкимъ тѣламъ; только здѣсь надо различать два случая: одинъ—когда газъ при раствореніи химически соединяется съ водой, а другой — когда мы не наблюдаемъ образованія химическаго соединенія; мы разсмотримъ здѣсь послѣдній случай.

Коэффиціентомъ растворимости газа называется объемъ газа, способный растворяться въ единицѣ объема воды при 0° Ц. и 760 мм. давленія.

Растворимость газовъ зависитъ отъ природы газовъ, отъ температуры и отъ давленія. Газы, легко сгущаемые въ жидкость, лучше растворяются въ водѣ, чѣмъ газы, трудно сгущаемые. Съ повышеніемъ температуры, растворимость газовъ уменьшается. При нагрѣваніи воды, растворенные въ ней газы, входящіе въ составъ воздуха, выдѣляются, потому что, съ повышеніемъ температуры, ихъ растворимость въ водѣ уменьшается; въ кипящей водѣ совсѣмъ нѣтъ газовъ, что доказывается тѣмъ, что если кипящую воду охладить въ безвоздушномъ пространствѣ, то она не будетъ содержать въ себѣ никакихъ газовъ. Зависимость растворимости газовъ въ водѣ отъ давленія выражается слѣдующимъ закономъ Генри-Дальтона:

*Растворимость газа измѣняется пропорціонально давленію. Раствореніе газа, находящагося въ смѣси съ другими газами, происходитъ такъ, какъ будто былъ бы онъ одинъ и подъ вліяніемъ не всего того давленія, которое имѣетъ газовая смѣсь, а лишь подъ вліяніемъ его парціальнаго давленія.*

*Парціальнымъ давленіемъ* называется давленіе, которое имѣлъ бы газъ, если бы онъ одинъ занималъ весь объемъ смѣси.

Высказанный законъ называется закономъ парціальнаго давленія (Дальтонъ).

Понятно, что сумма парціальныхъ давленій газовъ, составляющихъ данную смѣсь, равняется давленію самой смѣси газовъ. Для поясненія этого закона возьмемъ воздухъ, который представляетъ собою смѣсь газовъ *кислорода* и *азота*; такъ какъ въ эту смѣсь входитъ кислорода около $^1/_5$, а азота около $^4/_5$ по объему, то парціальное давленіе для кислорода есть $^1/_5$ 760 мм., а для азота—$^4/_5$ 760 мм. Поэтому кислородъ растворяется въ водѣ подъ парціальнымъ давленіемъ около около 160 мм., а азотъ подъ давленіемъ около 600 мм. Хотя парціальное давленіе для кислорода менѣе, чѣмъ для азота, но зато коэффиціентъ растворимости у кислорода гораздо болѣе, чѣмъ у азота, и потому количество растворенпаго кислорода въ водѣ будетъ больше, чѣмъ его содержаніе въ воздухѣ. Это имѣетъ большое значеніе въ природѣ, такъ какъ растворенный въ водѣ кислородъ необходимъ для жизни рыбъ и др. водныхъ животныхъ.

## Составъ воды и ея разложеніе.

Еще во второй половинѣ XVIII столѣтія думали, что вода представляетъ собою простое тѣло, которое мы не въ состояніи разложить на болѣе простыя составныя части—элементы, и что ее нельзя получить изъ какихъ-либо другихъ простыхъ тѣлъ. Но англійскій ученый лордъ Кавендишъ въ 1781 году впервые показалъ, что вода можетъ быть получена при горѣніи газа водорода въ атмосферѣ газа кислорода, и что, такимъ образомъ, ее слѣдуетъ считать за сложное тѣло, состоящее изъ двухъ веществъ. Лавуазье подтвердилъ сложность воды и доказалъ это также посредствомъ синтеза воды, т.-е. посредствомъ образованія ея изъ газовъ *кислорода* и *водорода*, при чемъ было показано, что вѣсъ воды въ точности равняется вѣсу газовъ *водорода* и *кислорода*, изъ которыхъ она образовалась.

Но сложность воды можетъ быть доказана также и посредствомъ дѣйствія, обратнаго синтезу, а именно посредствомъ анализа, иначе говоря, посредствомъ разложенія опредѣленнаго количества воды на ея составныя части. Первый анализъ воды былъ сдѣланъ тѣмъ же ученымъ Лавуазье въ концѣ XVIII столѣтія. Онъ пропускалъ пары воды черезъ раскаленныя желѣзныя стружки. Вода отъ сопри-

косновенія съ раскаленнымъ желѣзомъ разлагалась на кислородъ, который соединялся съ желѣзомъ, образуя при этомъ окись желѣза, и на водородъ, который можно было собрать и измѣрить; по этому анализу воды можно было судить о составѣ ея.

Въ началѣ прошлаго столѣтія удалось разложить воду посредствомъ гальваническаго тока. Чистая вода оказывается плохимъ проводникомъ электричества и не пропускаетъ электрическаго тока слабаго напряженія; но если воду подкислить, прибавивъ немного сѣрной кислоты, то она сдѣлается хорошимъ проводникомъ электричества, и токъ, при своемъ прохожденіи, разложитъ воду на два газа: кислородъ

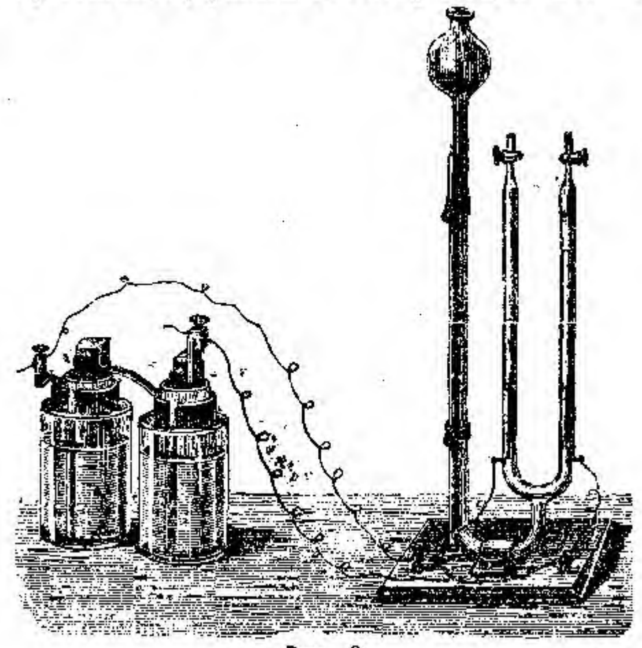


Рис. 8.

и водородъ. Эти газы можно собрать отдѣльно, если употребить приборъ, который имѣетъ указанное на рисункѣ (8) устройство, и который называется *вольтаметромъ*.

Приборъ состоитъ изъ трубки, изогнутой въ видѣ буквы U; концы трубки снабжены стеклянными кранами; эта трубка соединена съ особой вертикальной трубкой, оканчивающейся шаромъ. Въ колѣнахъ U-образной трубки видны платиновыя проволоки, къ которымъ припаяны платиновыя пластинки, служащія электродами.

Если наполнимъ весь приборъ водой, подкисливъ ее сѣрной кислотой, и соединимъ платиновыя проволоки съ

полюсами батареи, то на электродахъ начнется тотчасъ выдѣленіе пузырьковъ, которые будутъ собираться въ верхнихъ частяхъ U-образной трубки. Это—два газа; одинъ изъ нихъ будетъ собираться на отрицательномъ электродѣ, а другой на положительномъ; перваго газа будетъ, по объему, вдвое болѣе, чѣмъ второго; первый газъ способенъ горѣть и называется водородомъ, а другой газъ, не будучи въ состояніи горѣть, энергично поддерживаетъ горѣніе, такъ что тлѣющая лучина моментально въ немъ загорается. Послѣдній газъ, выдѣляющійся, при электролизѣ воды, на положительномъ электродѣ, называется кислородомъ, который, какъ намъ уже извѣстно, входитъ въ составъ воздуха. Такимъ образомъ, при разложеніи воды, получается только два газа: водородъ и кислородъ, и на два объема водорода приходится одинъ объемъ кислорода: смѣсь этихъ двухъ газовъ, въ указанномъ объемномъ отношеніи, называется *гремучимъ газомъ*, потому что отъ зажиганія или отъ электрической искры она даетъ сильный взрывъ, вслѣдствіе сгоранія водорода на счетъ кислорода, и продуктомъ реакціи является снова вода.

Вода способна разлагаться на свои составныя части при температурѣ около 1000°; но стоитъ только немного уменьшить температуру, и снова кислородъ и водородъ станутъ соединяться, образуя воду. Поэтому для доказательства возможности разложенія воды при высокой температурѣ надо было принять мѣры къ отдѣленію водорода отъ кислорода въ моментъ ихъ образованія, не давая имъ охладиться. Первый опытъ разложенія воды отъ дѣйствія жара былъ произведенъ Сенъ-Клеръ-Девиллемъ, которому мы обязаны объясненіемъ цѣлаго ряда явленій, называемыхъ диссоціацией. Подъ диссоціацией мы разумѣемъ такое разложеніе вещества на его составныя части, которое совершается при условіяхъ, близкихъ къ условіямъ его образованія. Такъ, водяной паръ отчасти разлагается, или диссоціируетъ, при 1000°, образуя смѣсь газовъ *водорода* и *кислорода*, которые, охлаждаясь въ приборѣ примѣрно на 100°, опять вступаютъ въ соединеніе и снова образуютъ воду.

Чтобы отдѣлить водородъ отъ кислорода въ моментъ ихъ образованія при разложеніи воды отъ дѣйствія жара, Девилль воспользовался свойствомъ раскаленной платины пропускать черезъ свои поры газъ водородъ, имѣющій очень малую плотность. Если станемъ пропускать водяной паръ

черезъ раскаленную платиновую трубку при температурѣ 950°—1000°, то этотъ паръ разложится: водородъ пройдетъ черезъ стѣнки трубки, а кислородъ останется въ ней и можетъ быть собранъ отдѣльно.

Итакъ, вода есть сложное тѣло, опредѣленное химическое соединенiе, состоящее изъ двухъ элементовъ: водорода и кислорода, и ея составъ, какъ мы видѣли, подтверждается и синтезомъ и анализомъ ея. О синтезѣ воды мы будемъ говорить впослѣдствiи, и тогда установимъ точное вѣсовое отношенiе составныхъ ея частей. Теперь мы уже знаемъ, что, при анализѣ воды посредствомъ электролиза, приходится на 2 объема водорода одинъ объемъ кислорода. Въ химiи для выраженiя состава сложнаго тѣла пишутъ его формулу, для чего ставятъ рядомъ химическiе знаки, выражающiе тѣ вещества, которыя входятъ въ его составъ. Эти знаки въ химiи выражаютъ также и опредѣленныя вѣсовыя количества; такъ, подъ знакомъ H мы подразумѣваемъ одну вѣсовую часть, а подъ знакомъ O—16 вѣсовыхъ частей.

Химическiя формулы выражаютъ составъ молекулъ тѣлъ, а вѣсъ молекулы составляется изъ вѣсовъ атомовъ элементовъ, которые входятъ въ ея составъ.

Такимъ образомъ, чтобы написать формулу воды, необходимо узнать вѣсъ молекулы воды и вѣсъ атомовъ водорода и кислорода.

Изъ анализа мы нашли, что въ водѣ на одинъ объемъ кислорода приходится два объема водорода. Зная плотности этихъ газовъ (H = 1, а O = 16), легко вычислить, что въ водѣ на 2 вѣсовыя части водорода придется 16 вѣсовыхъ частей кислорода. Впослѣдствiи мы узнаемъ, что вѣсъ всякой молекулы равняется удвоенной плотности пара по отношенiю къ водороду; для воды плотность пара по отношенiю къ водороду равна 9-ти, и, слѣдовательно, вѣсъ молекулы воды 18. Поэтому въ составъ молекулы воды входятъ 2 вѣсовыхъ части водорода и 16 вѣсовыхъ частей кислорода. Такимъ образомъ, формула воды такова: $H_2O$; она показываетъ также, что для образованiя воды нужно взять одинъ объемъ кислорода и два объема водорода. Слѣдовательно, каждая химическая формула, выражая вѣсовыя отношенiя составныхъ частей сложнаго тѣла, въ то же время даетъ возможность опредѣлить и ихъ объемное соотношенiе; а если прибавить къ этому, что мы, какъ увидимъ впослѣдствiи, можемъ, смотря на формулу, прочитать различныя

важнѣйшія физическія и химическія свойства тѣла, то станетъ вполнѣ понятнымъ, какое громадное значеніе въ химіи имѣютъ формулы, а потому умѣнье пользоваться ими и правильно писать ихъ вполнѣ необходимо для изученія химіи.

Для образованія воды необходимо, какъ мы видѣли, взять на 2 вѣсовыхъ части водорода 16 вѣсовыхъ частей кислорода; если бы какого-нибудь газа мы взяли болѣе указанныхъ количествъ, то избытокъ его остался бы, послѣ образованія воды, свободнымъ. На этомъ примѣрѣ слѣдуетъ видѣть подтвержденіе важнѣйшаго закона химіи, управляющаго вѣсовыми количествами тѣлъ, образующихъ химическія соединенія, и называемаго *закономъ постоянства состава*.

*Въ опредѣленныхъ химическихъ соединеніяхъ вѣсовое отношеніе частей постоянно и не зависитъ отъ способа полученія.*

## Водородъ.

Въ природѣ свободный водородъ встрѣчается рѣдко и при томъ въ ничтожныхъ количествахъ; такъ, его находятъ въ газахъ, извергаемыхъ изъ вулкановъ, и въ метеорныхъ камняхъ; на землѣ же водородъ находится, главнымъ образомъ, въ соединеніи съ кислородомъ въ видѣ воды, а также въ разнообразныхъ органическихъ соединеніяхъ, которыя входятъ въ составъ тѣла растеній и животныхъ.

Чтобы добыть водородъ изъ воды, надо отнять отъ нея кислородъ, для чего слѣдуетъ подѣйствовать на воду однимъ изъ такихъ тѣлъ, которыя имѣютъ большое сродство къ кислороду; таковы легкіе металлы: калій, натрій, которые такъ легко соединяются съ кислородомъ, что ихъ надо хранить не на воздухѣ, а подъ нефтью, въ которой они тонутъ.

Металлъ натрій, будучи погруженъ въ воду, тотчасъ разлагаетъ ее, при чемъ половина водорода выдѣляется изъ воды въ свободномъ состояніи, а, вмѣсто него, въ воду становится натрій; эту реакцію можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ.

$$Na + H_2O = H + NaHO.$$

Опытъ показываетъ, что 23 вѣсовыхъ части натрія вытѣсняютъ изъ воды одну вѣсовую часть водорода; въ результатѣ получается вещество, которое называется ѣдкимъ натромъ. Эта реакція натрія (или калія) на воду идетъ очень энергично, съ выдѣленіемъ большого количества тепла, такъ

что иногда выдѣляющійся водородъ загорается и, окрашенный паромъ натрія (или калія), горитъ желтымъ (или фіолетовымъ) пламенемъ. Чтобы собрать водородъ при разложеніи воды натріемъ, поступаютъ такъ: берутъ цилиндръ, наполняютъ его водой, опрокидываютъ его подъ нею и подводятъ подъ цилиндръ посредствомъ ложки кусочекъ натрія; тогда тотчасъ же начинается выдѣленіе водорода, который и собирается надъ водой въ верхней части цилиндра.

Другіе металлы, каковы, напримѣръ, желѣзо, цинкъ, могутъ разлагать воду и замѣщать въ ней водородъ только при высокой температурѣ; мѣдь, серебро, свинецъ не способны вовсе разлагать воду ни при какой температурѣ. Но если, вмѣсто воды, мы возьмемъ вещества, называемыя кислотами, въ которыхъ содержится водородъ, то окажется, что многіе металлы способны выдѣлять изъ нихъ водородъ съ большою легкостью, при обыкновенной температурѣ, и становиться, вмѣсто него, во взятую для реакціи кислоту, подобно тому, какъ это мы видѣли при дѣйствіи натрія на воду. Такъ, если мы возьмемъ цинкъ или желѣзо и обольемъ ихъ сѣрной кислотой, называемой въ общежитіи купоросным масломъ, то замѣтимъ тотчасъ же начало реакціи, проявляющейся въ обильномъ выдѣленіи пузырьковъ газа водорода, уходящаго изъ сѣрной кислоты; на мѣсто же этого водорода въ кислоту будетъ становиться металлъ цинкъ или желѣзо. Вещество, которое получается отъ замѣны водорода въ кислотѣ металломъ, называется солью. Реакція полученія водорода изъ сѣрной кислоты посредствомъ цинка можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2.$$

Формула сѣрной кислоты ($H_2SO_4$) показываетъ, что она составлена изъ 2 вѣсовыхъ частей водорода, 32 вѣсовыхъ частей сѣры и $16 \times 4 = 64$ вѣсовыхъ частей кислорода; при дѣйствіи сѣрной кислоты на цинкъ, мы получаемъ двѣ вѣсовыя части водорода и соль, которую называютъ цинковымъ купоросомъ, или сѣрнокислымъ цинкомъ. Эта реакція полученія водорода представляетъ примѣръ реакціи двойного разложенія, или двойного обмѣна, такъ какъ здѣсь водородъ и цинкъ, какъ показываетъ уравненіе, мѣняются мѣстами. Реакція идетъ равномѣрно, и весь цинкъ вступаетъ во взаимодѣйствіе съ кислотой только въ томъ случаѣ, когда

кислота разбавлена водой, въ которой растворяется сѣрноцинковая соль, по мѣрѣ своего образованія; въ противномъ случаѣ, она облѣпитъ кусочки цинка, и они будутъ предохранены отъ дѣйствія на нихъ кислоты. Для добыванія водорода въ лабораторіяхъ употребляютъ различные приборы, но самый простой и употребительный приборъ состоитъ, какъ показано здѣсь (рис. 9), изъ двухъ стклянокъ *A* и *B*, имѣющихъ отверстіе около дна *C* и *D* (тубулусъ), въ которыя вставлены пробки съ стеклянными трубочками, соединенными между собою каучуковой трубкой. Въ стклянку *B* наливается разбавленная сѣрная кислота, а въ стклянку *A* кладутъ зерненый цинкъ и прикрываютъ ее пробкой, въ которую вставлена стеклянная трубка съ краномъ. Если

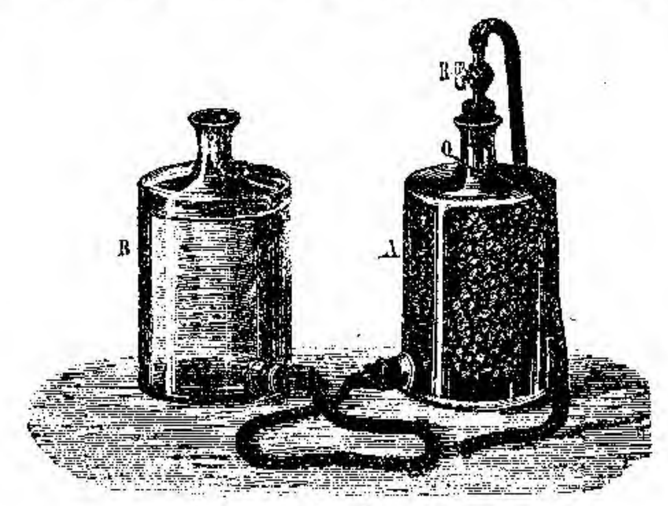



Рис. 9.

хотятъ получить водородъ, то стклянку *B* помѣщаютъ выше стклянки *A*; тогда кислота входитъ въ стклянку *A*, разлагается цинкомъ, и развивающійся водородъ мы можемъ выпустить изъ прибора, открывъ кранъ *E*[1]). Чтобы лишить водородъ влажности, необходимо пропустить его черезъ стклянку съ сѣрной кислотой, которая, какъ уже извѣстно, имѣетъ большое сродство къ водѣ и легко отнимаетъ ее отъ разныхъ газовъ. Когда хотятъ прекратить выдѣленіе водорода, то закрываютъ кранъ *E* или опускаютъ внизъ стклянку

[1]) Первыя порціи выдѣляющагося водорода не слѣдуетъ собирать, такъ какъ находящійся въ приборѣ воздухъ образуетъ съ водородомъ гремучій газъ, который при зажиганіи можетъ дать сильный взрывъ.

*B*; тогда сѣрная кислота стечетъ съ цинка, и реакція окончится.

Кромѣ указаннаго способа полученія водорода, существуютъ другіе методы полученія этого газа, который въ настоящее время для различныхъ техническихъ цѣлей требуется въ большихъ количествахъ. Водородъ идетъ для наполненія дирижаблей, для присоединенія къ различнымъ органическимъ соединеніямъ и т. п.

При дешевизнѣ электрической энергіи (при использованіи водяной силы) водородъ попутно съ кислородомъ получаютъ при электролизѣ воды.

Другой способъ, имѣющій техническое примѣненіе, заключается въ разложеніи водяного пара желѣзомъ, нагрѣтымъ до 600° —700°:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Образующаяся окалина $Fe_3O_4$ (соединеніе окиси и закиси желѣза) возстановляется опять въ желѣзо при пропусканіи такъ называемаго „водяного газа", который получается при пропусканіи паровъ воды черезъ накаленный коксъ и состоитъ

$$H_2O + C = H_2 + CO$$

изъ водорода и окиси углерода. Оба эти газа возстанавливаютъ окалину въ желѣзо по слѣдующимъ реакціямъ:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O,$$
$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2.$$

Водородъ представляетъ собою газъ безцвѣтный, безъ запаха и самый легкій изъ всѣхъ извѣстныхъ до сихъ поръ газовъ. По опредѣленіямъ Реньо, 1 литръ его, при 0° и 760 мм. давленія, вѣситъ 0,089578 граммовъ; онъ въ 14,44 раза легче воздуха и, вслѣдствіе своей малой плотности, имѣетъ наибольшую скорость диффузіи. Отъ воздуха онъ отличается еще своей горючестью. Если мы имѣемъ наполненный водородомъ цилиндръ и поднесемъ зажженную свѣчу къ обращенному внизъ дну цилиндра, то водородъ тотчасъ загорится и будетъ горѣть блѣднымъ пламенемъ; если же мы зажженную свѣчу внесемъ въ цилиндръ, то она тотчасъ же погаснетъ. Этотъ опытъ съ водородомъ показываетъ намъ, что водородъ способенъ горѣть, но не можетъ поддерживать горѣніе.

Долго не могли обратить водородъ въ жидкое состоянiе, и только въ 1898 году англiйскiй физикъ Дьюаръ получилъ его въ видѣ жидкости, а въ настоящее время его можно обратить даже въ твердое состоянiе. Причина, почему такъ долго не удавалось обратить водородъ, а также и другiе газы въ жидкости, заключалась въ томъ, что для этого предстояло разрѣшить слѣдующую трудную задачу: или надо было охладить газъ до возможно низкой температуры, или надо было подвергать газъ большому сдавливанiю. Сначала думали, что обращенiе въ жидкость можетъ быть достигнуто однимъ сдавливанiемъ, но вскорѣ оказалось, что многiе газы, при извѣстныхъ температурахъ, нельзя обратить въ жидкость ни подъ какими давленiями, которыя могли быть достигнуты. Тогда, конечно, приходилось обращаться къ пониженiю температуры газа, и изслѣдованiя показали, что для всякаго газа существуетъ такая температура, выше которой никакое давленiе не въ состоянiи обратить газъ въ жидкость, и что ниже этой температуры газъ обращается въ жидкость простымъ сдавливанiемъ. Такая температура, особая для каждаго газа, называется *критической температурой*. Такъ, напримѣръ, для углекислаго газа 32° есть критическая температура; если взятый углекислый газъ нагрѣть до 32°, то какимъ бы давленiямъ мы ни подвергали его, намъ не удастся обратить его въ жидкое состоянiе. Наоборотъ, ниже 32° довольно нѣсколько десятковъ атмосферъ, чтобы сгустить углекислый газъ въ жидкость.

Для водорода критическая температура есть—234°, и понятно, что вопросъ о сгущенiи этого газа сводится къ полученiю очень низкой температуры. Въ настоящее время, когда мы имѣемъ возможность получать въ большихъ количествахъ жидкiй воздухъ, такая низкая температура можетъ быть достигнута. Въ своихъ опытахъ Дьюаръ, который впервые сгустилъ водородъ, поступалъ слѣдующимъ образомъ. Водородъ, подъ давленiемъ 200 атмосферъ, выходилъ изъ цилиндра и проходилъ по двумъ змѣевикамъ, изъ которыхъ первый охлаждался твердой угольной кислотой, а второй жидкимъ воздухомъ, развивающимъ, при своемъ кипѣнiи, холодъ—193°; охлажденный до такой степени водородъ поступалъ въ сосудъ, который охлаждался до—210° кипящимъ въ пустотѣ жидкимъ воздухомъ, и такъ какъ въ этомъ сосудѣ давленiе сразу падало съ 200 атмосферъ до очень небольшого, то, вслѣдствiе расширенiя, температура водо-

рода падала ниже критической, и онъ обращался въ подвижную жидкость, которая, при своемъ кипѣніи, способна развить температуру —250°. Это—самая легкая жидкость; она въ 14 разъ легче воды.

Водородъ способенъ поглощаться многими тѣлами, напримѣръ, углемъ, платиной. Губчатая платина способна удерживать почти 4 объема водорода; металлъ палладій можетъ удерживать еще болѣе. Если раскаленный до красна металлъ палладій охлаждать въ атмосферѣ водорода, то онъ можетъ удерживать до 600 объемовъ водорода.

Получается, такимъ образомъ, родъ раствора изъ металла и водорода; растворъ этотъ можетъ быть легко сохраняемъ при обыкновенной температурѣ, но при нагрѣваніи до-красна весь водородъ снова выдѣляется. Способность металловъ удерживать водородъ называется *окклюзіей*.

Мы видѣли, что водородъ способенъ горѣть, т.-е. соединяться съ кислородомъ, который онъ беретъ изъ воздуха, и образовать воду. Это и есть синтезъ воды, т.-е. образованіе ея изъ составляющихъ ее газовъ: *водорода* и *кислорода*. Чтобы замѣтить образованіе воды при горѣніи сухого водорода, стоитъ поставить надъ его пламенемъ воронку, которая соединена съ трубкой *a*, какъ показано на чертежѣ (рис. 10). Если мы будемъ просасывать воздухъ черезъ воронку и трубку, то черезъ нѣкоторое время замѣтимъ, что въ трубкѣ собрались капли воды.

*Водородъ* способенъ отнимать кислородъ отъ многихъ тѣлъ, въ особенности отъ окисей металловъ; въ послѣднемъ случаѣ, остается металлъ, а кислородъ, соединяясь съ водородомъ, даетъ воду. Такое дѣйствіе водорода на окислы металловъ называется *возстановленіемъ*.

Такъ, напримѣръ, если черезъ накаленную окись мѣди пропускать сухой водородъ, то она отдастъ свой кислородъ и превратится въ металлическую мѣдь, а кислородъ съ водородомъ образуетъ воду:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Такое возстановленіе водородомъ имѣетъ мѣсто не для всѣхъ окисей металловъ; для тѣхъ окисей, металлъ которыхъ способенъ разлагать воду, возстановленіе не можетъ произойти. Такъ, напримѣръ, окиси металловъ: калія, натрія, кальція не могутъ быть возстановлены водородомъ, такъ

какъ эти металлы имѣютъ больше сродства къ кислороду, чѣмъ водородъ, и способны отнимать его у воды, выдѣляя свободнымъ водородъ. Реакція возстановленія мѣди изъ окиси мѣди посредствомъ водорода оказала услугу въ дѣлѣ опредѣленія состава воды, такъ какъ изъ четырехъ членовъ приведеннаго выше уравненія намъ могутъ быть извѣстны вѣсъ окиси мѣди, вѣсъ мѣди и вѣсъ воды; разность первыхъ двухъ дастъ количество *кислорода*, идущаго на образованіе воды, а разность вѣса воды и вѣса этого кислорода дастъ

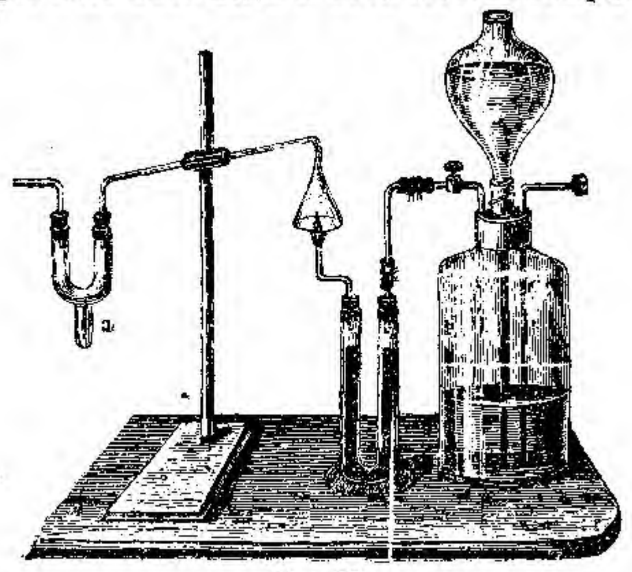


Рис. 10.

вѣсъ *водорода*, который пошелъ на ея образованіе. Впослѣдствіи мы скажемъ, какъ была примѣнена эта реакція къ опредѣленію состава воды.

## Кислородъ.

Кромѣ водорода, въ составъ воды входитъ другой газъ—кислородъ, являющійся поэтому самымъ распространеннымъ элементомъ на землѣ. Онъ образуетъ съ различными элементами землистыя и каменистыя вещества, которыя составляютъ главную массу земной коры, а въ соединеніи съ углеродомъ, водородомъ и азотомъ образуетъ громадное количество органическихъ соединеній, составляющихъ тѣло животныхъ и растеній; наконецъ, онъ находится въ свободномъ состояніи въ воздухѣ, образуя смѣсь съ другимъ газомъ, который называется азотомъ.

Кислородъ очень энергичный элементъ, т.-е. легко вступаетъ въ соединеніе съ другими элементами, и, кромѣ того, играетъ громадную роль въ жизни животныхъ и растеній. Животныя вдыхаютъ изъ воздуха кислородъ посредствомъ своего дыхательнаго аппарата, откуда кислородъ, попадая въ кровь и въ ней растворяясь, разносится ею по всѣмъ частямъ организма, вступая потомъ въ реакціи съ различными сложными органическими соединеніями, при чемъ выдѣляется то тепло, которое нужно для поддержанія жизни организма и для производства всякой работы; при этихъ реакціяхъ кислородъ, отнимая отъ органическихъ соединеній водородъ, образуетъ воду, а отнимая отъ нихъ углеродъ, даетъ углекислый газъ, который, растворяясь въ крови (венозная кровь), выбрасывается легкими въ атмосферу при процессѣ дыханія. Такимъ образомъ, животныя берутъ для своей жизни изъ воздуха кислородъ и выдыхаютъ углекислый газъ; послѣдняго могло бы накопиться на землѣ слишкомъ много, если бы растенія для своей жизни не брали его изъ воздуха. Въ концѣ XVIII столѣтія Пристлей показалъ, что зеленыя части растенія, подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта, разлагаютъ углекислый газъ, съ отдѣленіемъ углерода въ видѣ органическихъ соединеній въ тѣлѣ растенія и съ выдѣленіемъ свободнаго кислорода. Растительный міръ пополняетъ, такимъ образомъ, убыль кислорода, причиняемую животнымъ царствомъ, и потому въ теченіе многихъ вѣковъ количество кислорода на землѣ остается постояннымъ.

Для полученія кислорода нельзя воспользоваться воздухомъ, гдѣ онъ находится въ смѣси съ азотомъ, потому что всѣ тѣла, которыя соединяются съ азотомъ, вступаютъ въ соединеніе и съ кислородомъ. Для этой цѣли слѣдуетъ брать богатыя кислородомъ вещества, которыя при нагрѣваніи легко выдѣляютъ кислородъ; кромѣ того, какъ мы уже знаемъ, можно брать окись ртути, которая, разлагаясь при нагрѣваніи, выдѣляетъ кислородъ:

$$HgO = Hg + O.$$

Но гораздо выгоднѣе и легче получить кислородъ разложеніемъ бертоллетовой соли:

$$KClO_3 = KCl + 3O.$$

Эта соль при нагрѣваніи, въ особенности въ присутствіи

перекиси марганца $MnO_2$, вещества, тоже богатаго кислородомъ, легко выдѣляетъ кислородъ и даетъ въ остаткѣ хлористый калій. На прилагаемомъ рисункѣ (11) показано расположеніе прибора для полученія кислорода изъ бертоллетовой соли.

Въ техникѣ кислородъ получаютъ при электролизѣ воды или изъ жидкаго воздуха (см. обращеніе воздуха въ жидкое состояніе), который при своемъ кипѣніи выдѣляетъ сначала азотъ, а остающаяся жидкость дѣлается, по мѣрѣ удаленія азота, все болѣе и болѣе богатой кислородомъ. Кислородъ можно въ большихъ количествахъ получать при помощи окиси металла барія. При нагрѣваніи окиси барія (BaO) на воздухѣ при 500°, она поглощаетъ изъ воздуха кислородъ и превращается въ перекись барія:

$$BaO + O = BaO_2.$$

Если теперь перекись барія подвергнуть нѣсколько большему накаливанію, то она будетъ разлагаться на кислородъ и окись барія:

$$BaO_2 = BaO + O.$$

Полученную окись барія можно использовать для образованія перекиси барія, и, такимъ образомъ, при помощи окиси барія можно получать кислородъ изъ воздуха.

Кислородъ есть безцвѣтный газъ, плохо растворимый въ водѣ. Его критическая температура—120°, и при этой температурѣ онъ, подъ давленіемъ около 51 атмосферы, легко обращается въ жидкость синяго цвѣта, которая кипитъ при—182° и замерзаетъ при температурѣ кипящаго водорода. Кислородъ легко вступаетъ со всѣми элементами, за исключеніемъ только одного фтора, въ соединенія, которыя называютъ, просто, *окислами*. Однако, очень небольшое количество тѣлъ соединяется съ кислородомъ при обыкновенной температурѣ, но зато громадное количество тѣлъ соединяется съ кислородомъ въ накаленномъ состояніи. При такомъ условіи, реакція соединенія кислорода съ тѣломъ совершается очень быстро, съ выдѣленіемъ большого количества тепла и свѣта, и носитъ названіе *горѣнія*. Для того, чтобы горѣніе началось, необходимо накалить тѣло до извѣстной температуры, и если горѣніе начнется, то оно будетъ про-

должаться само собою, потому что выдѣляющагося тепла будетъ достаточно для того, чтобы происходило накаливаніе не сгорѣвшихъ еще частей вещества. Такое горѣніе тѣлъ совершается въ атмосферѣ чистаго кислорода, но можетъ происходить и на воздухѣ, хотя оно будетъ менѣе энергично, такъ какъ кислородъ составляетъ, по объему, только $^1/_5$ воздуха, а остальныя $^4/_5$, по объему, приходятся на долю азота, который не принимаетъ никакого участія въ горѣніи. Явленіе горѣнія тѣлъ въ чистомъ кислородѣ можно видѣть въ слѣдующихъ опытахъ.

Уголь, будучи раскаленъ на воздухѣ и предоставленъ самому себѣ, въ скоромъ времени тухнетъ, но если раскаленный уголь, прикрѣпленный къ желѣзной проволокѣ, опустить въ стклянку, наполненную кислородомъ, то уголь сильно накаливается и горитъ ярко, образуя углекислый газъ, который, какъ уже мы видѣли, выдыхается животными и образуется при горѣніи всѣхъ органическихъ тѣлъ. Когда углекислаго газа накопится въ стклянкѣ большое количество, то горѣніе угля прекратится, и онъ потухнетъ. Горѣніе угля можно выразить уравненіемъ:

$$C + O_2 = CO_2.$$

Если послѣ опытовъ влить въ стклянку синей лакмусовой настойки, то она отъ присутствія углекислаго газа, или такъ называемой угольной кислоты, принимаетъ красновишневый цвѣтъ, такъ какъ лакмусъ имѣетъ способность окрашиваться отъ кислотъ въ красный цвѣтъ.

Сѣра, помѣщенная въ желѣзной чашечкѣ, прикрѣпленной къ проволокѣ, будучи расплавлена, зажжена и погружена въ стклянку съ кислородомъ, горитъ фіолетовымъ пламенемъ очень энергично, между тѣмъ какъ на воздухѣ горѣніе ея совершается съ очень маленькимъ синеватымъ пламенемъ. Продуктомъ горѣнія сѣры въ кислородѣ является сѣрнистый газъ, или сѣрнистый ангидридъ:

$$S + O_2 = SO_2,$$

который окрашиваетъ синій лакмусъ въ красный цвѣтъ и имѣетъ кислыя свойства.

Фосфоръ горитъ въ кислородѣ ослѣпительнымъ бѣлымъ пламенемъ, образуя бѣлый порошокъ фосфорнаго ангидрида:

$$P_2 + 5O = P_2O_5,$$

который растворяется въ водѣ и окрашиваетъ синій лакмусъ въ красный цвѣтъ.

Если металлъ натрій расплавить въ желѣзной чашечкѣ и зажечь, то на воздухѣ онъ едва горитъ; въ кислородѣ же онъ горитъ яркимъ желтымъ пламенемъ и образуетъ окись натрія:

$$Na_2 + O = Na_2O,$$

которая окрашиваетъ красный лакмусъ въ синій цвѣтъ и обладаетъ щелочными свойствами.

Желѣзная тонкая проволока или часовая пружина, будучи зажжены посредствомъ кусочка трута въ склянкѣ съ кислородомъ, горятъ такъ энергично, что отъ горящей части же-

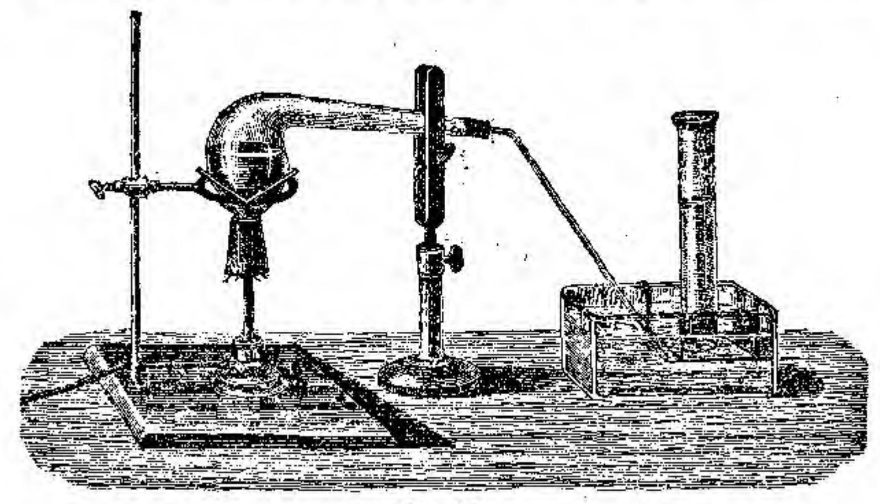


Рис. 11.

лѣза или стали разлетаются во всѣ стороны искры окалины, т.-е. накаленнаго окисла желѣза, который образовался отъ соединенія желѣза съ кислородомъ.

*Водородъ*, будучи зажженъ въ кислородѣ, точно такъ же, какъ на воздухѣ, горитъ блѣднымъ пламенемъ, развивающимъ громадную температуру. По вычисленіямъ, эта температура должна быть около 6800°. Но въ дѣйствительности она достигаетъ только 2800° при горѣніи водорода въ кислородѣ и около 2000°—на воздухѣ, потому что, при такой высокой температурѣ, происходитъ диссоціація воды, и, слѣдовательно, только часть водорода и кислорода можетъ вступать въ соединеніе.

Пламя, развивающееся при горѣніи водорода въ кислородѣ, имѣетъ такую высокую температуру, что всѣ металлы, даже платина, могутъ въ немъ плавиться. Если же направить такое пламя на кусокъ извести или магнезіи, то, вслѣдствіе своей неплавкости, магнезія или известь сильно нака-



Рис. 12.

ливается и даетъ такой яркій свѣтъ, что послѣдній употребляютъ для маяковъ; свѣтъ этотъ называется друммондовымъ свѣтомъ. Горѣлка для полученія друммондова свѣта показана на прилагаемомъ рисункѣ (12).

Въ этой горѣлкѣ водородъ проходитъ по наружной трубкѣ, а кислородъ по внутренней; газы эти смѣшиваются только по выходѣ изъ горѣлки, и притомъ ихъ можно регулировать посредствомъ крановъ.

Продуктомъ горѣнія водорода въ кислородѣ или въ воздухѣ, какъ уже извѣстно изъ предыдущаго, всегда бываетъ вода.

Смѣсь газовъ водорода и кислорода, называемая *гремучимъ газомъ*, будучи зажжена посредствомъ горящаго тѣла или электрической искры, сильно взрывается, потому что образующаяся вода въ видѣ пара занимаетъ отъ высокой температуры объемъ, очень большой сравнительно съ тѣмъ объемомъ, который вода принимаетъ по охлажденіи; это явленіе взрыва сопровождается сильнымъ звукомъ.

Чтобы удобно было произвести взрывъ гремучаго газа, употребляютъ особый приборъ, который называется *эвдіометромъ*, и который представляетъ собою стеклянную трубку, раздѣленную на кубическіе сантиметры и запаянную съ одного конца (рис. 13). Въ верхнюю, запаянную, часть эвдіометра впаяны платиновыя проволоки, концы которыхъ не касаются другъ друга. Эвдіометръ наполняютъ ртутью и помѣщаютъ въ ртутную ванну. Если въ эвдіометръ ввести опредѣленное число кубическихъ сантиметровъ водорода и

Рис. 13.

кислорода (конечно, при отсчетѣ объема надо принимать во вниманіе давленіе и температуру) и, плотно закрывъ его пробкой, соединить ушки платиновыхъ проволокъ съ спиралью Румкорфа, то электрическая искра между концами платиновыхъ проволокъ произведетъ взрывъ гремучаго газа, и въ результатѣ получится капля воды; такъ какъ объемъ ея ничтоженъ, то въ эвдіометрѣ произойдетъ сокращеніе объема, и если послѣ взрыва вынуть пробку, то ртуть поднимется въ эвдіометрѣ. Если ввести въ эвдіометръ точно 2 объема водорода и 1 объемъ кислорода, то послѣ взрыва ртуть должна подняться до самаго верха трубки; въ случаѣ же иного объемнаго соотношенія этихъ газовъ, останется объемъ избытка одного изъ нихъ.

## Количественное опредѣленіе состава воды.

Возможность производить взрывъ гремучаго газа въ эвдіометрѣ позволяетъ воспользоваться имъ для опредѣленія состава воды такъ называемымъ объемнымъ способомъ, такъ какъ газы, которые берутся для полученія воды, т.-е. для ея синтеза, отмѣряются по объему. Первое объемное опредѣленіе состава воды было сдѣлано Гей-Люссакомъ.

Предположимъ, что мы ввели въ эвдіометръ 20 куб. сант. сухого водорода и 15 куб. сант. сухого кислорода и произвели взрывъ; въ такомъ случаѣ, послѣ взрыва, объемъ оставшагося газа кислорода окажется равнымъ 5 куб. сант., и, такимъ образомъ, обнаружится, что для образованія воды потребовалось 20 куб. сант. водорода и 10 куб. сант. кислорода. Отъ этихъ чиселъ, выражающихъ объемныя отношенія газовъ, для опредѣленія состава воды слѣдуетъ перейти къ вѣсовымъ количествамъ, для чего нужно воспользоваться формулой:

$$P = V . d . \Delta,$$

которая выражаетъ, что вѣсъ газа равняется занимаемому имъ объему, умноженному на его плотность и на вѣсъ кубической единицы того газа, относительно котораго опредѣлена эта плотность. Въ данномъ случаѣ имѣемъ:

Вѣсъ водорода $= 20 \times 0{,}069 \times 0{,}00129 = 0{,}00179 = A$
Вѣсъ кислорода $= 10 \times 1{,}1056 \times 0{,}00129 = 0{,}0143 = B.$

Если мы сложимъ вѣсъ кислорода B и водорода A, то получимъ вѣсъ образовавшейся воды C; и тогда изъ пропорціи легко уже опредѣлить въ % составъ воды. Въ самомъ дѣлѣ, если въ C вѣсовыхъ частяхъ воды заключается A частей водорода (B частей кислорода), то въ 100 вѣсовыхъ частяхъ воды будетъ $x$ частей водорода ($y$ частей кислорода):

$$\left.\begin{array}{l} C \ldots A \\ 100 \ldots x \end{array}\right\} x = 11{,}13\% \qquad \left.\begin{array}{l} C \ldots B \\ 100 \ldots y \end{array}\right\} y = 88{,}87\%.$$

Изъ этихъ чиселъ слѣдуетъ, что на одну вѣсовую часть водорода требуется для образованія воды, цѣлымъ числомъ, 8 вѣсовыхъ частей кислорода, а потому 2 вѣсовыхъ части водорода соединяются съ 16 вѣсовыми частями кислорода для образованія 18 вѣсовыхъ частей воды.

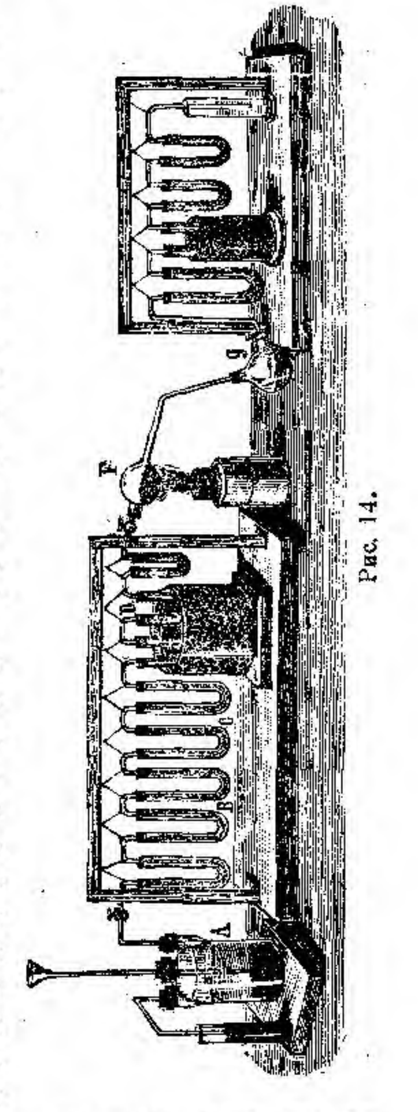
*Опредѣленіе состава воды вѣсовымъ способомъ* впервые было сдѣлано французскимъ химикомъ Дюма, и этотъ способъ получилъ такое названіе оттого, что тѣла, идущія на образованіе воды, т.-е. на ея синтезъ, измѣряются посредствомъ взвѣшиванія. Такъ какъ непосредственно взвѣшивать газы очень неудобно, то для производства синтеза воды по этому способу прибѣгаютъ къ помощи реакціи возстановленія окисловъ металловъ водородомъ, при чемъ, какъ мы уже видѣли ранѣе, получается металлъ и вода. Для синтеза воды удобно брать окись мѣди:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Взвѣшивая окись мѣди и получающуюся мѣдь и воду, узнаютъ количество кислорода и водорода, образовавшихъ своимъ соединеніемъ воду. На прилагаемомъ рисункѣ (14) показано расположеніе прибора, которымъ пользовался Дюма для опредѣленія состава воды.

Водородъ получается изъ цинка и сѣрной кислоты въ стклянкѣ A; чтобы быть химически-чистымъ, онъ проходитъ черезъ рядъ трубокъ B, C, D; затѣмъ онъ проходитъ надъ раскаленной окисью мѣди, положенной въ шаръ F, вѣсъ котораго точно опредѣленъ. Получающаяся въ этомъ шарѣ вода сгущается въ слѣдующемъ шарѣ G и въ трубкахъ, наполненныхъ водопоглотительными веществами: хлористымъ кальціемъ, фосфорнымъ ангидридомъ и т. п. Части прибо-

ра взвѣшиваютъ до опыта и послѣ опыта, и разность взвѣшиваній даетъ количество полученной воды. Что же касается шара F, то послѣ опыта его снова взвѣшиваютъ, и убыль вѣса даетъ вѣсъ кислорода, пошедшаго на образованіе воды; разность вѣсовъ полученной воды и кислорода даетъ количество водорода, а изъ этихъ данныхъ можно опредѣлить вѣсовое отношеніе кислорода и водорода, пошедшихъ на образованіе воды. Отношеніе это оказалось равнымъ 1 : 8.


Рис. 14.

*О горѣніи тѣлъ. Явленіе пламени.* Мы назвали горѣніемъ быстрое соединеніе тѣла съ кислородомъ, совершающееся съ выдѣленіемъ тепла и свѣта. При горѣніи различныхъ тѣлъ мы наблюдаемъ, что оно часто сопровождается особымъ явленіемъ, которое называется *пламенемъ*. Такъ, напримѣръ, сѣра, фосфоръ, дерево при горѣніи даютъ пламя, между тѣмъ какъ уголь, желѣзо не развиваютъ пламени при горѣніи своемъ. Причина пламени заключается въ томъ, что при горѣніи тѣлъ образуются, какъ продукты ихъ испаренія или разложенія, пары и газы, которые сами способны горѣть, такъ что пламя есть горящіе и накаленные пары и газы. Мы знаемъ, что у нѣкоторыхъ тѣлъ при горѣніи развивается яркое пламя, а у другихъ тѣлъ пламя получается слабосвѣтящееся. Яркость пламени зависитъ отъ присутствія въ немъ раскаленныхъ твердыхъ частицъ; если же въ пламени такихъ твердыхъ частицъ тѣла нѣтъ, то пламя будетъ блѣднымъ и мало будетъ давать свѣта. Доказательствомъ этому можетъ служить то обстоятельство,

что всякое блѣдное пламя, напримѣръ, пламя водорода можно сдѣлать яркимъ, если внести въ него какое-нибудь твердое тѣло, напримѣръ, платиновую проволоку или кусочекъ извести. Пламя фосфора ослѣпительно потому, что въ немъ носятся частички фосфорнаго ангидрида, представляющаго собою бѣлый порошокъ. Пламя дерева и свѣчи ярко оттого, что въ немъ носятся частички неуспѣвшаго еще сгорѣть угля, происшедшаго отъ разложенія вещества дерева или свѣчи. Легко доказать присутствіе этихъ частицъ угля въ пламени свѣчи; стоитъ только внести въ это пламя холодный предметъ, и онъ покроется копотью, которая и есть не что иное, какъ частицы угля.

Если внимательно разсмотримъ какое-нибудь пламя, напримѣръ, пламя стеариновой свѣчи, то увидимъ, что оно неоднородно; оно состоитъ изъ трехъ конусовъ: внутренняго—темнаго, средняго—яркаго и наружнаго—блѣднаго. Причина неоднородности пламени объясняется тѣмъ, что притокъ кислорода къ внутреннимъ и наружнымъ частямъ пламени не можетъ быть одинаковъ. Первый—темный—конусъ имѣетъ самую низкую температуру, потому что, вслѣдствіе недостатка кислорода, здѣсь находятся, главнымъ образомъ, продукты разложенія вещества свѣчи (углеводороды, т.-е. соединенія углерода и водорода). Въ средней части пламени, гдѣ притокъ кислорода гораздо болѣе, происходитъ сгораніе этихъ продуктовъ разложенія, и такъ какъ водородъ сгораетъ легче углерода, то въ этой части пламени преимущественно горитъ водородъ, а частицы угля остаются не сгорѣвшими и, носясь въ пламени, придаютъ ему яркость. Наконецъ, въ наружномъ конусѣ, гдѣ притокъ кислорода вполнѣ достаточный, происходитъ уже полное сгораніе углерода въ углекислоту, пламя получается блѣдное, едва видимое, и температура его наивысшая.

Подобное мы можемъ наблюдать и въ пламени обыкновенной газовой горѣлки, употребляемой въ лабораторіяхъ и носящей названіе горѣлки Бунзена. На этой горѣлкѣ легко показать, что, при достаточномъ притокѣ воздуха, происходитъ полное сгораніе частицъ углерода въ среднемъ, свѣтящемся, конусѣ пламени, и мы получаемъ блѣдное, но сильно нагрѣтое пламя. Свѣтильный газъ, выходя въ горѣлкѣ Бунзена (рис. 15) изъ тонкаго отверстія *a* и смѣшиваясь съ воздухомъ въ трубкѣ *c*, которая привинчена къ

горѣлкѣ, и въ которую воздухъ входитъ черезъ боковое отверстіе *b*, горитъ надъ верхнимъ отверстіемъ горѣлки блѣднымъ и горячимъ пламенемъ. Если же мы закроемъ отверстіе *b*, то воздухъ не будетъ смѣшиваться съ свѣтильнымъ газомъ ранѣе воспламененія, и потому его будетъ недостаточно для полнаго сгоранія всѣхъ частицъ углерода, вслѣдствіе чего мы получимъ пламя свѣтящееся, коптящее и менѣе нагрѣтое.

Для воспламененія тѣла необходимо, чтобы оно было нагрѣто до извѣстной температуры; какъ только началось воспламененіе, тѣло горитъ само собой, потому что тепло которое выдѣляется при горѣніи, нагрѣваетъ слѣдующія частицы тѣла. Поэтому если ввести въ пламя большое количество холоднаго газа или холодный предметъ, хорошо проводящій тепло, то можно потушить горящее тѣло. Этимъ же самымъ объясняется слѣдующій опытъ: если надъ газовой горѣлкой, изъ которой выходитъ газъ, помѣстить мѣдную сѣтку и зажечь газъ надъ сѣткой, то онъ будетъ горѣть, и пламя газа не станетъ передаваться подъ сѣтку, по причинѣ сильнаго охлажденія пламени мѣдной сѣткой.

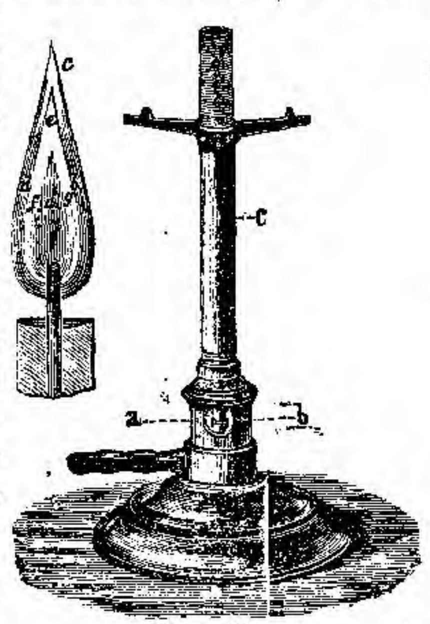


Рис. 15.

На этомъ свойствѣ металлической сѣтки основано устройство предохранительной лампы *Деви*, употребляемой въ каменноугольныхъ копяхъ, гдѣ часто происходятъ взрывы отъ воспламененія смѣси воздуха и болотнаго газа, выдѣляющагося изъ трещинъ пластовъ каменнаго угля.

Лампа Деви состоитъ изъ обыкновенной масляной лампы, пламя которой окружено цилиндромъ изъ металлической сѣтки. Если внутри цилиндра этой лампы будетъ находиться взрывчатая смѣсь, то хотя она и сгоритъ со взрывомъ, но мѣдная сѣтка помѣшаетъ взрыву передаться наружу; поэтому окружающая лампу взрывчатая смѣсь можетъ воспламениться только тогда, когда мѣдная сѣтка будетъ сильно

нагрѣта цѣлымъ рядомъ послѣдовательныхъ взрывовъ, которые уже будутъ свидѣтельствовать объ опасности пребыванія въ такой копи.

До сихъ поръ мы разбирали случаи такого соединенія тѣлъ съ кислородомъ, которое совершается въ короткій промежутокъ времени съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла и свѣта, и такія явленія мы называемъ собственно *горѣніемъ*.

Но въ природѣ повсюду есть много процессовъ такого соединенія тѣлъ съ кислородомъ воздуха, при которомъ мы не наблюдаемъ ни выдѣленія тепла, ни выдѣленія свѣта; процессы эти происходятъ часто въ теченіе очень продолжительнаго времени. Примѣрами такихъ процессовъ могутъ служить ржавленіе металловъ, окисаніе вина, разложеніе и гніеніе остатковъ животнаго и растительнаго міра и т. п. Такія явленія медленнаго соединенія кислорода съ тѣлами мы можемъ назвать *медленнымъ горѣніемъ*. Опытъ показываетъ, что эти процессы медленнаго горѣнія совершаются также съ выдѣленіемъ тепла; только, вслѣдствіе медленной реакціи и незамѣтнаго повышенія температуры, мы не замѣчаемъ этого выдѣленія. Такъ, при окисаніи вина и обращеніи его въ уксусъ, которое обусловливается тѣмъ, что вино поглощаетъ кислородъ изъ воздуха, нельзя замѣтить повышеніе температуры, если окисаніе происходитъ въ небольшомъ количествѣ; но стоитъ только посмотрѣть на приготовленіе уксуса на заводахъ такъ называемымъ скорымъ способомъ, чтобы убѣдиться въ выдѣленіи тепла. Остатки животныхъ и растеній, подъ вліяніемъ кислорода, тоже медленно горятъ, или, какъ говорятъ, гніютъ, при чемъ ихъ твердыя и жидкія части превращаются въ газы.

Въ процессѣ дыханія животныхъ также совершаются явленія медленнаго горѣнія. Животныя берутъ изъ воздуха кислородъ, который сжигаетъ у нихъ органическія вещества, вырабатываемыя организмомъ, при чемъ углеродъ ихъ выдѣляется въ атмосферу въ видѣ углекислаго газа; тепло, при этомъ происходящее, и даетъ возможность животному выполнять разнообразную работу.

Металлы, находясь въ воздухѣ, способны, въ большинствѣ случаевъ, въ особенности въ присутствіи влажности, соединяться съ кислородомъ воздуха, т.-е. окисляться; въ общежитіи это явленіе называется ржавленіемъ, и оно представляетъ собою одинъ изъ видовъ медленнаго горѣнія.

# Химическая номенклатура. Схема кислородныхъ соединеній.

Элементы образуютъ съ кислородомъ соединенія, которымъ дано общее названіе *окисловъ*. Эти окислы могутъ быть раздѣлены на два разряда: тѣ окислы, которые способны соединяться съ другими, называются *солеобразными окислами* (такое названіе дано имъ потому, что изъ нихъ образуются соли); а тѣ окислы, которые не способны соединяться съ другими, называются *безразличными окислами*.

Солеобразные окислы представляютъ собою прочныя соединенія, а безразличные окислы—непрочныя, легко разлагающіяся соединенія; примѣрами послѣднихъ служатъ перекиси, недокиси. Такъ, напримѣръ: перекись барія $BaO_2$.

Безразличные окислы, по своей малой прочности и малой способности вступать въ соединенія между собой, не представляютъ интереса, а потому мы займемся разсмотрѣніемъ однихъ солеобразныхъ окисловъ.

Какъ извѣстно, элементы, по своимъ физическимъ и химическимъ свойствамъ, могутъ быть раздѣлены на двѣ группы: одни элементы мы называемъ металлами, напримѣръ: мѣдь, натрій, желѣзо и т. п.; другіе элементы называются не-металлами, или металлоидами; напримѣръ: сѣра, хлоръ, фосфоръ. Металлы, соединяясь съ кислородомъ, образуютъ преимущественно группу окисловъ, которымъ присвоено названіе *основаній*, или *основныхъ окисловъ*; напр.: $CuO$, $K_2O$, $Na_2O$, $FeO$, $BaO$, $CaO$, $PbO$; металлоиды, вступая въ соединеніе съ кислородомъ, даютъ другую группу окисловъ, которые называются *ангидридами*, или *кислотными окислами*; напр.: $SO_3$, $P_2O_5$, $N_2O_5$, $CO_2$, $Cl_2O_5$.

Члены каждой изъ этихъ двухъ группъ *между собой не соединяются*, но способны соединяться съ членами другой группы.

Если элементъ образуетъ одинъ основной окиселъ, то онъ называется *окисью*, напримѣръ: окись натрія, окись барія, окись свинца; если же элементъ образуетъ два основныхъ окисла, то низшее соединеніе называютъ *закисью*, высшее—*окисью*; напримѣръ: $FeO$—закись желѣза, а $Fe_2O_3$—окись желѣза; $Cu_2O$—закись мѣди, а $CuO$—окись мѣди.

Если элементъ (металлоидъ) образуетъ одинъ кислотный окиселъ, или ангидридъ, то его называютъ такъ: берутъ отъ названія элемента прилагательное съ окончаніемъ *вый* или *ный* и прибавляютъ слово *ангидридъ*; такъ, напр.: $SiO_2$—кремневый ангидридъ, $SO_3$—сѣрный ангидридъ. Если элементъ имѣетъ нѣсколько ангидридовъ, то прилагательныя имѣютъ окончанія, начиная съ низшаго: *оватистый, истый, оватый, ный*, а затѣмъ слѣдуетъ слово *ангидридъ*. Напримѣръ: хлорноватистый ангидридъ $Cl_2O$, хлористый ангидридъ $Cl_2O_3$, хлорноватый ангидридъ $Cl_2O_5$, хлорный ангидридъ $Cl_2O_7$.

Какъ основанія, такъ и ангидриды образуютъ съ водой химическія соединенія, называемыя *гидратами*, которые при нагрѣваніи распадаются на окиселъ и воду. Гидраты ангидридовъ называются *кислотами*, потому что обладаютъ кислымъ вкусомъ, если растворены въ водѣ; кислоты окрашиваютъ лакмусовую бумажку изъ синяго въ красный цвѣтъ. Лишь очень немногіе гидраты основаній растворимы въ водѣ; растворимые гидраты основаній называются *щелочами*, ибо имѣютъ щелочной вкусъ; они окрашиваютъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ.

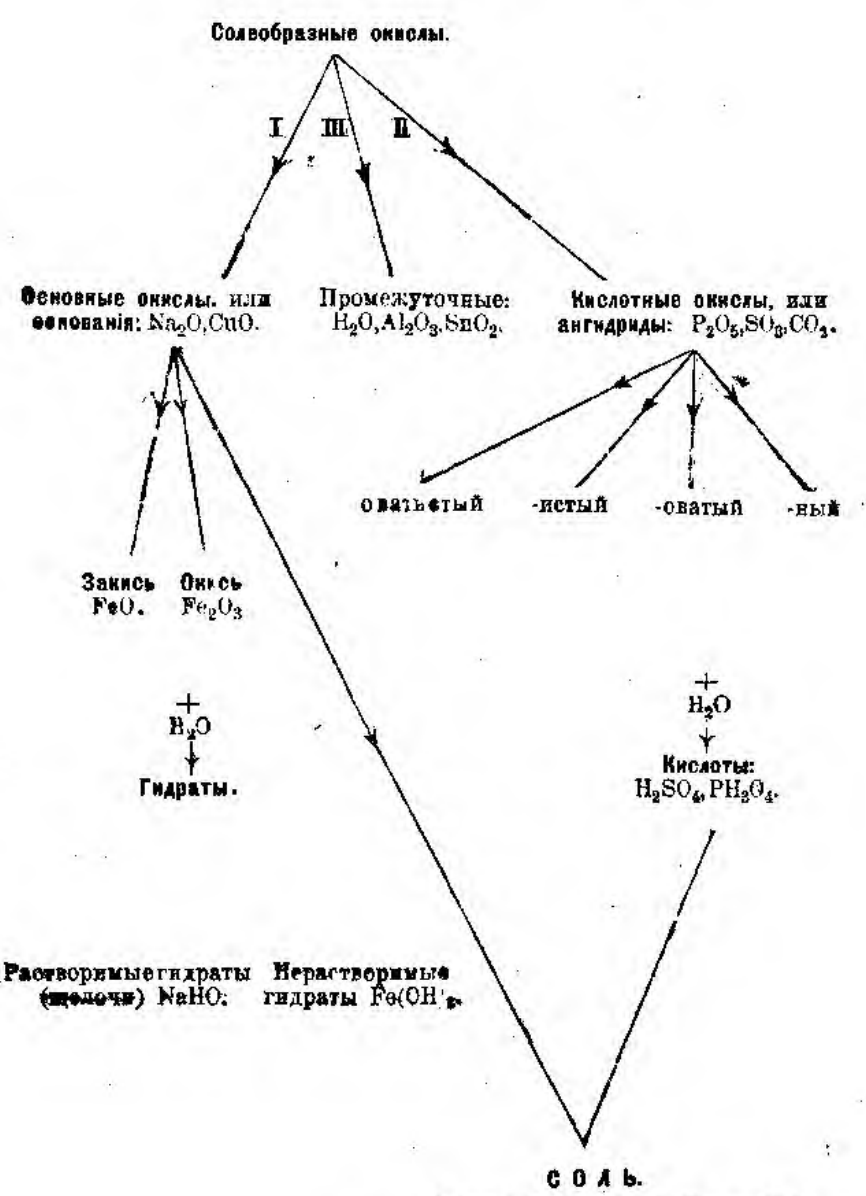
Такъ какъ вода способна соединяться съ основаніями и ангидридами, то вода есть солеобразный окиселъ, но ее нельзя отнести ни къ основаніямъ ни къ ангидридамъ, потому что, соединяясь съ ними, она даетъ гидраты. Вода поэтому есть представитель особой группы окисловъ, которые называются *промежуточными*. Такіе окислы, подобно водѣ, соединяются и съ основаніями и съ ангидридами; таковы: глиноземъ $Al_2O_3$, двуокись олова $SnO_2$ и т. п.

Солеобразные окислы, по способности ихъ соединяться *другъ съ другомъ*, можно расположить въ непрерывный рядъ, у котораго на одномъ концѣ будутъ находиться окислы, неспособные соединяться съ основаніями, а на другомъ концѣ—кислотные окислы, въ промежуткѣ же будутъ помѣщаться тѣ, которые могутъ соединяться съ тѣми и другими и между собою; рядъ этотъ будетъ приблизительно такой: $Na_2O$, $K_2O$, $CaO$, $BaO$, $MgO$, $CuO$, $PbO$...$H_2O$, $Al_2O_3$, $SnO_2$...$CO_2$, $Cl_2O_7$, $N_2O_5$, $SO_3$. Чѣмъ болѣе удалены другъ отъ друга члены въ этомъ ряду, тѣмъ энергичнѣе они дѣйствуютъ другъ на друга, и тѣмъ болѣе прочныя соединенія они образуютъ.

Когда основные окислы соединяются съ ангидридами, то получаются твердыя тѣла кристаллической формы, называе-

мыя солями. При дѣйствіи гидратовъ названныхъ окисловъ, происходятъ тѣ же соли, при чемъ выдѣляется вода. Такъ:

$$CaO + SO_3 = CaSO_4,$$
$$Ca(HO)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O.$$




Основаніе + ангидридъ = соль.
Гидратъ основ. + кислота = соль + вода.

Однако, на практикѣ получать соли непосредственнымъ дѣйствіемъ окисловъ другъ на друга очень трудно, потому что окислы представляютъ собою большею частію твердыя или газообразныя тѣла, т.-е. находятся въ формѣ, неудобной для реакціи. Химическое взаимодѣйствіе всегда происходитъ при тѣснѣйшемъ соприкосновеніи реагирующихъ тѣлъ, а потому соли получаются лучше всего, когда мы беремъ гидраты окисловъ, если послѣдніе растворимы въ водѣ; тогда подвижность ихъ частей увеличивается, и реакція происходитъ быстро и легко, при обыкновенной температурѣ.

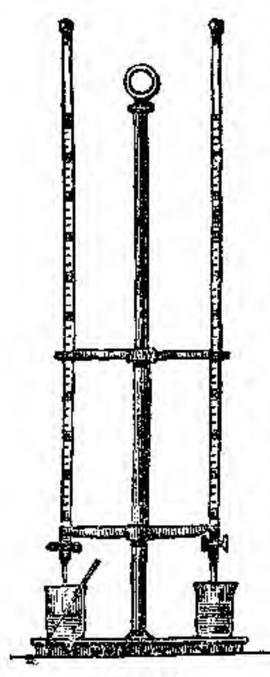


Рис. 16.

Возьмемъ водный растворъ какой-нибудь кислоты въ опредѣленномъ количествѣ и подкраснимъ лакмусомъ; тогда растворъ будетъ краснаго цвѣта; если къ такому раствору станемъ прибавлять щелочь (рис. 16), то сначала красный цвѣтъ будетъ оставаться безъ измѣненія, но, при дальнѣйшемъ приливаніи щелочи, наступитъ моментъ, когда одна капля щелочи окраситъ растворъ въ фіолетовый цвѣтъ. Такое измѣненіе цвѣта есть признакъ новаго соединенія, въ которомъ щелочь насытила кислоту; процессъ образованія этого соединенія называется насыщеніемъ, или нейтрализаціей, такъ какъ полученный растворъ не имѣетъ ни кислаго ни щелочного вкуса: растворъ этотъ—*нейтральный*.

Въ немъ находится новое вещество, которое обладаетъ нейтральными свойствами, и которое называется *солью*. Полученная соль дѣйствительно представляетъ собою настоящее химическое соединеніе, потому что, при ея образованіи, можно наблюдать выдѣленіе тепла, а при выпариваніи раствора, она получится въ видѣ твердаго кристаллическаго остатка съ иными свойствами, чѣмъ щелочь и кислота, взятыя для реакціи. Итакъ, соль происходитъ отъ взаимодѣйствія основанія и кислоты, которыя берутся въ опредѣленныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ.

Вышеприведенная схема кислородныхъ соединеній охватываетъ собою большое число химическихъ соединеній и

устанавливаетъ характеристику и способъ образованія важнѣйшаго класа соединеній—*солей;* послѣднимъ суждено играть громадную роль какъ въ минеральномъ, такъ и въ животномъ и растительномъ царствахъ.

Соли мы находимъ повсюду: и въ организмахъ животныхъ, и въ растеніяхъ, куда онѣ попадаютъ изъ почвы, и въ моряхъ, океанахъ и озерахъ, гдѣ онѣ находятся въ громадныхъ количествахъ. Но было бы не совсѣмъ правильно трактовать о соляхъ, какъ о соединеніяхъ, получающихся только взаимодѣйствіемъ основанія и ангидрида. Мы уже видѣли въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напр., при добываніи водорода, что соль можетъ получиться отъ взаимодѣйствія самаго металла и кислоты; таково дѣйствіе цинка (или желѣза) на сѣрную кислоту, при чемъ

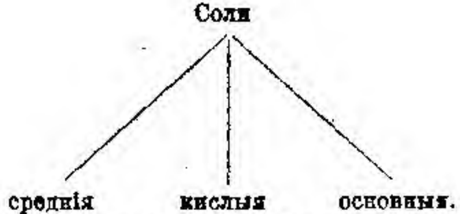
$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2.$$

Здѣсь получаемъ сѣрноцинковую соль, или цинковый купоросъ, а водородъ выдѣляется, и, вмѣсто него, становится металлъ. Кромѣ того, есть много солей, которыя не содержатъ въ своемъ составѣ кислорода. Такова, напримѣръ, поваренная соль, или хлористый натрій, которая состоитъ изъ натрія и хлора—NaCl. Эти случаи заставляютъ дать солямъ болѣе широкое опредѣленіе, которое могло бы охватить всѣ имѣющіеся способы образованія солей. *Соль можно разсматривать, какъ кислоту, въ которой водородъ замѣщенъ металломъ.*

Такое опредѣленіе позволяетъ легко написать соль любой кислоты; стоитъ только, вмѣсто водорода, подставить металлъ, и обратно: имѣя формулу соли, легко написать соотвѣтственную кислоту; стоитъ только подставить, вмѣсто металла, водородъ.

Поэтому въ опредѣленіи понятія о кислотѣ, выводимаго изъ схемы кислородныхъ соединеній, мы должны тоже сдѣлать поправку: *въ каждой кислотѣ необходимо долженъ быть водородъ, способный замѣщаться металлами.*

Такъ, есть кислоты, которыя не содержатъ въ своемъ составѣ кислорода, какъ, напримѣръ, хлористоводородная HCl, которой отвѣчаетъ поваренная соль NaCl; но она есть дѣйствительно кислота, потому что содержитъ водородъ, способный замѣщаться металломъ. Такое понятіе о кислотахъ и вытекающее изъ него понятіе о соляхъ даетъ намъ возможность раздѣлить соли на слѣдующія группы:




Если въ кислотѣ весь водородъ замѣщенъ металломъ, то полученная соль будетъ средняя; если же часть водорода въ кислотѣ остается не замѣщенной, то такая соль называется кислой. Напримѣръ: $Na_2SO_4$—средняя соль натрія сѣрной кислоты, $NaHSO_4$—кислая соль натрія сѣрной кислоты.

Кислую соль можно получить, прибавляя къ раствору средней соли кислоты и подвергая полученный растворъ кристаллизаціи. Такъ, напримѣръ, изъ сѣрнокислаго натрія и сѣрной кислоты

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4$$

можно получить кислую сѣрнокислую соль натрія.

Поэтому можно разсматривать кислую соль, какъ соединеніе средней соли съ кислотой.

Основныя соли, въ противоположность кислымъ солямъ содержатъ избытокъ основанія.

Такъ, напримѣръ, $PbCO_3$ есть углекислая соль свинца, а $PbCO_3Pb(OH)_2$ представляетъ основную углекислую соль свинца.

Поэтому основную соль можно считать, по аналогіи съ кислыми солями, какъ бы соединеніемъ средней соли и основанія или гидрата основанія.

Названіе солей производятъ такъ: называютъ металлъ и прибавляютъ прилагательнымъ названіе кислоты; напримѣръ: $Na_2SO_4$—натрій сѣрнокислый, $KNO_3$,—калій азотнокислый ($HNO_3$—азотная кислота), $KClO_3$—калій хлорноватокислый ($HClO_3$—хлорноватая кислота). Если у металла два основныхъ окисла, то въ названіи соли упоминаютъ и степень окисленія; напримѣръ, говорятъ: *сѣрнокислая соль закиси желѣза* $FeSO_4$... ($FeO$), *сѣрнокислая соль окиси желѣза* $Fe_2(SO_4)_3$... ($Fe_2O_3$).

Соли являются наиболѣе распространенными и важными соединеніями для всѣхъ элементовъ неорганической химіи, потому что онѣ способны легко вступать въ различныя химическія реакціи и, въ особенности, *въ реакціи двойного разложенія*. Послѣдняя способность для солей очень характерна. Если мы обозначимъ металлы двухъ солей черезъ M и N, а остатки кислотъ, съ которыми они соединены, черезъ X и Y,

то реакція двойного разложенія этихъ солей можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:

$$MX + NY = MY + NX,$$

откуда видно, что металлы мѣняются своими мѣстами. Чтобы примѣнить это общее уравненіе къ какому-нибудь случаю, возьмемъ примѣръ дѣйствія поваренной соли на азотнокислое серебро:

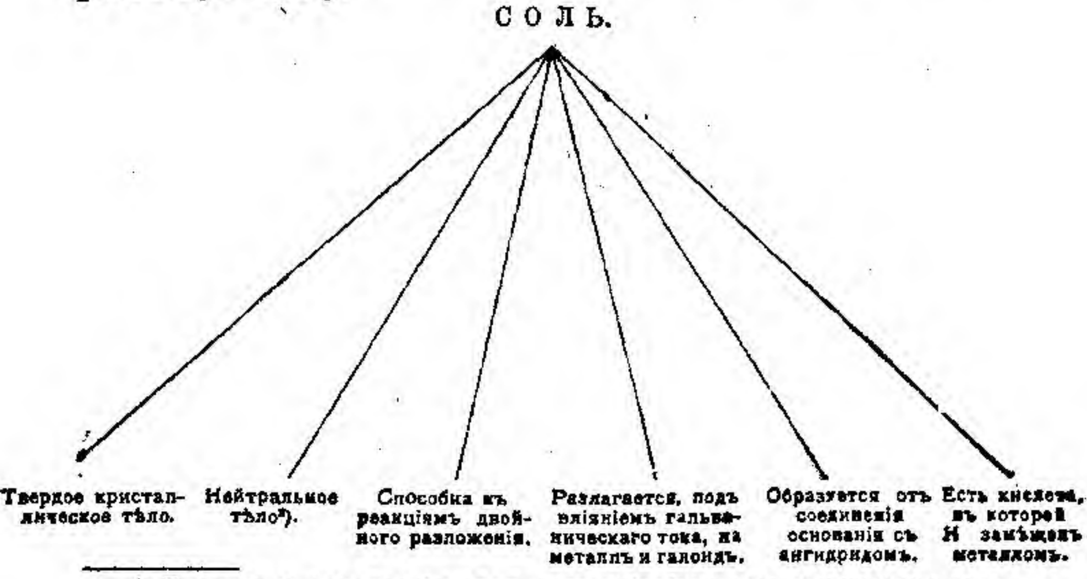
$$NaCl + AgNO_3 = NaNO_3 + AgCl.$$

Здѣсь $M = Na$, $N = Ag$, $Cl = X$ и $NO_3 = Y$.

Такія двойныя разложенія идутъ очень легко, когда обѣ соли находятся въ растворахъ; въ данномъ случаѣ, изъ двухъ солей, растворимыхъ въ водѣ, мы получимъ въ растворѣ новую соль—азотнокислый натрій; другая же соль—хлористое серебро AgCl—получится въ видѣ осадка, нерастворимаго въ водѣ.

Къ числу характерныхъ свойствъ солей слѣдуетъ также отнести ихъ способность разлагаться подъ вліяніемъ *гальваническаго тока.* Вообще, соли, находясь въ водномъ растворѣ, подъ вліяніемъ гальваническаго тока, разлагаются такъ, что на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется металлъ, а на положительномъ—радикалъ кислоты [1]).

Чтобы лучше запомнить коренныя свойства солей и ихъ главные способы образованія, мы дадимъ слѣдующую повторительную схему:




[1]) Вопросъ о разложеніи соли, подъ вліяніемъ гальваническаго тока, будетъ разсмотрѣнъ въ статьѣ объ электролизѣ.

[2]) Не всякая соль не дѣйствуетъ на лакмусъ; такъ, кислая соль, какъ содержащая излишекъ кислоты, окрашиваетъ лакмусъ въ красный цвѣтъ.

## Скорость химическихъ реакцій. Законъ дѣйствія массъ. Реакціи обратимыя и необратимыя.

Химическія реакціи, происходящія между тѣлами, требуютъ для своего совершенія извѣстнаго промежутка времени, и, слѣдовательно, каждая химическая реакція должна протекать съ извѣстной *скоростью.* Подъ скоростью химической реакціи мы будемъ разумѣть количество вещества, которое вступило во взаимодѣйствіе съ другимъ веществомъ въ единицу времени.

Скорость химическихъ реакцій может быть измѣряема на опытѣ, и по величинѣ ея мы можемъ судить, насколько интенсивно происходятъ химическіе процессы. Скорость реакцій, какъ указываютъ опыты, зависитъ не только отъ запаса химической энергіи реагирующихъ тѣлъ, но и отъ другихъ причинъ, изъ которыхъ мы укажемъ здѣсь на *температуру* и на *массу* веществъ, *участвующихъ въ реакціи.*

По скорости совершенія, различныя химическія реакціи могутъ сильно отличаться другъ отъ друга; есть реакціи, которыя протекаютъ почти мгновенно, какъ, напр., соединеніе водорода съ кислородомъ, реакція двойного разложенія поваренной соли азотнокислымъ серебромъ и др., и очень часто не удается опытнымъ путемъ опредѣлить ихъ скорости. Наоборотъ, есть химическія реакціи, которыя совершаются довольно медленно, и потому является практически возможнымъ измѣрять ихъ скорости. Измѣреніе скоростей химическихъ реакцій имѣетъ очень большое значеніе, потому что позволяетъ узнать, какъ протекаетъ химическій процессъ, и какъ вліяютъ на его ходъ внѣшнія условія. Такъ, многочисленные опыты показываютъ, что скорость реакцій въ сильной степени зависитъ отъ температуры, и съ повышеніемъ температуры скорость реакціи сильно увеличивается, а съ пониженіемъ температуры — уменьшается. При очень низкихъ температурахъ, не могутъ итти такія реакціи, которыя, при обыкновенной температурѣ, совершаются почти мгновенно, сопровождаясь взрывомъ, примѣромъ чего можетъ служить дѣйствіе металла натрія на сѣрную кислоту,— реакція, которая вовсе не идетъ при —100°.

Многочисленныя опытныя изслѣдованія показываютъ, что

при возвышенiи температуры на 10°, скорость реакцiи приблизительно, удвоивается, т.-е. если, напр., реакцiя протекла при 100° въ 10 минутъ, то при 110° она пройдетъ въ 5 минутъ. Но понятно, что увеличенiе температуры, при которой идетъ данная реакцiя, возможно только до извѣстнаго предѣла, потому что молекулы реагирующихъ тѣлъ, при извѣстной температурѣ, начнутъ разлагаться на свои составныя части, и измѣряемая скорость не будетъ представлять собою скорость данной реакцiи.

Кромѣ температуры, на скорость химическихъ реакцiй имѣетъ влiянiе также и *масса дѣйствующихъ тѣлъ*. Бертолле, французскiй химикъ, въ самомъ началѣ XIX столѣтiя впервые показалъ, что химическое взаимодѣйствiе веществъ совершается не только подъ влiянiемъ одного химическаго сродства (запаса химической энергiи) между веществами, но также и подъ влiянiемъ *массы реагирующихъ тѣлъ*, и, кромѣ того, зависитъ и отъ другихъ физическихъ условiй.

Подъ *массой* реагирующихъ веществъ, или *дѣйствующей массой*, въ химiи разумѣютъ *число молекулъ*, находящихся въ единицѣ объема въ однородной газообразной или жидкой средѣ. Бертолле на цѣломъ рядѣ примѣровъ показалъ, что дѣйствiе каждаго вещества въ системѣ реагирующихъ тѣлъ должно быть пропорцiонально его дѣйствующей массѣ. Шведскiе химики Гульдбергъ и Вааге, исходя изъ ученiя Бертолле, на основанiи опытовъ со скоростями реакцiй, установили слѣдующiй важный законъ: *скорость всякой реакцiи, при постоянной температурѣ, пропорцiональна произведенiю массъ взаимодѣйствующихъ веществъ*. Если скорость назовемъ черезъ C, а число молекулъ взаимодѣйствующихъ тѣлъ черезъ a и b, то этотъ законъ выразится слѣдующей формулой:

$$C = K.a.b,$$

гдѣ K есть нѣкоторая постоянная величина (коэффицiентъ пропорцiональности).

Пользуясь этимъ закономъ, мы легко можемъ объяснить себѣ, почему скорость всякой реакцiи должна постепенно уменьшаться. По мѣрѣ хода реакцiи, число молекулъ (дѣйствующiя массы) реагирующихъ тѣлъ все время уменьшается, и реакцiя окончится тогда, когда скорость сдѣлается равной нулю.

Но для понимания всего значенія, которое имѣетъ законъ дѣйствія массъ въ приложеніи его къ изученію химическихъ реакцій, мы ознакомимся, прежде всего, съ ихъ обратимостью.

Химическія реакціи могутъ быть двоякаго рода: *необратимыя* и *обратимыя*. Первыя реакціи доходятъ, при данныхъ условіяхъ опыта, до конца и идутъ только въ одну сторону. Къ числу такихъ реакцій можно отнести разложеніе пироксилина, сахара: разложеніе этихъ веществъ можно довести до конца, но изъ продуктовъ ихъ разложенія нельзя, при современномъ состояніи науки, обратно получить исходныя тѣла.

Въ гораздо большемъ числѣ химическія реакціи могутъ быть *обратимы*, и образующіеся продукты реакціи, взаимодѣйствуя между собою, могутъ дать исходныя вещества. Такъ, разложеніе водяного пара, разложеніе углекислаго кальція (мѣла) въ замкнутомъ пространствѣ и др. представляютъ реакціи обратимыя, т.-е. идущія въ обѣ стороны, и

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + O$$
$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

потому для ихъ обозначенія, вмѣсто знака равенства $=$, ставятъ двѣ стрѣлки, направленныя въ противоположныя стороны: $\rightleftarrows$

Когда реакція обратима, то, при постоянной температурѣ, черезъ нѣкоторый промежутокъ времени она должна остановиться; скорость прямой реакціи должна все время уменьшаться, а скорость обратной раакціи, вслѣдствіе увеличенія массы продуктовъ прямой реакціи, должна увеличиваться; какъ только скорости обѣихъ противоположныхъ реакцій сдѣлаются одинаковыми, реакція должна прекратиться, ибо, сколько въ единицу времени будетъ образовываться молекулъ продуктовъ реакціи, столько же эти послѣдніе будутъ давать молекулъ исходныхъ веществъ. Въ системѣ реагирующихъ тѣлъ наступитъ *равновѣсіе*, которое называютъ, вслѣдствіе его динамическаго характера, *подвижнымъ*; понятно, что реакція не можетъ дойти до конца по одному направленію, и что она ограничена *предѣломъ*. Если для примѣра мы возьмемъ реакцію двойного разложенія, въ которой участвуютъ двѣ соли въ водныхъ растворахъ, то, при обратимости реакціи между ними, мы окончательно получимъ не

двѣ новыхъ соли, а систему, состоящую изъ четырехъ тѣлъ. Такъ, если M и N суть два металла этихъ солей, а X и Y— радикалы кислотъ и мы привели во взаимодѣйствіе растворы этихъ солей MX и NY, то въ результатѣ въ растворѣ получимъ четыре соли; двѣ изъ нихъ: NX и MY будутъ новыя, а другія двѣ: MX и NY останутся первоначальныя:

$$MX + NY \rightleftarrows NX + MY.$$

Напримѣръ, если смѣшать растворъ двухъ солей: натровой селитры и хлористаго калія, то хотя въ полученной жидкости мы не замѣтимъ никакой реакціи, но на самомъ дѣлѣ въ растворѣ образуются новыя соли: хлористый натрій и каліевая селитра:

$$NaNO_3 + KCl \rightleftarrows KNO_3 + NaCl.$$

Но такъ какъ реакція эта обратима, то она до конца не дойдетъ, и въ растворѣ, послѣ наступленія равновѣсія, будутъ находиться всѣ четыре соли вмѣстѣ [1]). Покажемъ теперь, какимъ образомъ, зная физическія свойства реагирующихъ веществъ и той среды, въ которой протекаетъ данная реакція, мы можемъ, при помощи закона *дѣйствующихъ массъ*, напередъ узнать, пойдетъ ли реакція до конца или нѣтъ, и какимъ образомъ можно измѣнять предѣлъ обратимыхъ реакцій, дѣлая ихъ даже въ данныхъ условіяхъ необратимыми.

Мы ограничимся здѣсь разсмотрѣніемъ реакцій двойного разложенія, или обмѣна, идущихъ въ водныхъ растворахъ и имѣющихъ очень широкое примѣненіе въ неорганической химіи; эти реакціи могутъ быть раздѣлены на двѣ категоріи.

*Къ первой категоріи мы причисляемъ такія реакціи, въ которыхъ какъ реагирующія тѣла, такъ и тѣла образующіяся обладаютъ одинаковыми физическими свойствами,*— въ нашемъ примѣрѣ взятыя и получающіяся соли хорошо растворимы въ водѣ. Въ этомъ случаѣ опыты показываютъ, что реакція не доходитъ до конца; *она обратима*, и, на основаніи законовъ Бертолле, Гульдберга и Вааге, распредѣленіе составныхъ частей двухъ реагирующихъ веществъ MX и

---

[1]) Нахожденіе этихъ солей въ растворѣ доказывается различными методами и, пользуясь различной ихъ растворимостью въ водѣ, можно ихъ раздѣлить.

и NY (т.-е. распредѣленіе M и N между X и Y) *происходитъ не только пропорціонально запасу ихъ химической энергіи, но и пропорціонально ихъ дѣйствующимъ массамъ, а именно произведенію чиселъ ихъ молекулъ.*

Если m молекулъ соли MX придетъ въ соприкосновеніе съ m молекулами соли NY, то, послѣ наступленія равновѣсія, образуется x молекулъ соли MY и x молекулъ соли NX, а останется m—x молекулъ соли MX и m—x молекулъ соли NY. Въ результатѣ мы будемъ имѣть четыре соли, и эта, не идущая до конца, реакція выразится слѣдующимъ уравненіемъ:

$$m.\,MX + m.NY = x.MY + xNX + (m - x)\,MX + (m - x)\,NY.$$

Величина x, т.-е. число молекулъ образовавшагося соединенія, называется *предѣломъ реакціи обмѣна.* Она всегда меньше m и зависитъ отъ запаса химической энергіи реагирующихъ тѣлъ и отъ ихъ дѣйствующихъ массъ. Если x=m, то реакція идетъ до конца, и обмѣнъ будетъ полный для обоихъ приведенныхъ во взаимодѣйствіе веществъ. Чѣмъ меньше будетъ x, тѣмъ менѣе будетъ предѣлъ реакціи, и если хотимъ увеличить послѣдній, то должны увеличивать массу реагирующихъ тѣлъ. Такъ, если мы желаемъ, чтобы произошло полное разложеніе MX (полный обмѣнъ), то мы должны увеличивать дѣйствующую массу NY и брать не m молекулъ NY, а такое число n молекулъ, при которомъ произойдетъ желаемое превращеніе MX въ MY:

$$mMX + nNY = mMY + mNX + (n - m)\,NY.$$

Въ результатѣ мы получимъ изъ двухъ взятыхъ тѣлъ не четыре, какъ это должно быть для обратимой реакціи, а уже три: MY, NX и NY. Такимъ образомъ, благодаря увеличенію дѣйствующей массы одного изъ реагирующихъ тѣлъ, а вовсе не благодаря химической энергіи, намъ удается увеличить степень разложенія другого реагирующаго вещества и обратимую реакцію сдѣлать необратимой, прибавляя *большой избытокъ* одного изъ взаимодѣйствующихъ тѣлъ. Такъ, въ приведенномъ примѣрѣ хлористаго калія и натровой селитры, если будутъ взяты одинаковыя количества молекулъ обѣихъ солей, мы получимъ равновѣсіе, опредѣляемое уравненіемъ:

$$m.NaNO_3 + m.KCl = x.KNO_3 + x.NaCl + (m - x)\,NaNO_3 + (m - x)\,KCl.$$

85 гр. 74,5 гр. 101 гр. 58,5.

Только часть натровой селитры превратится въ каліевую селитру, и если мы желаемъ, чтобы возросла величина обмѣна x, то необходимо сильно увеличить число молекулъ хлористаго калія; иначе говоря, мы должны прилить большой избытокъ раствора хлористаго калія, что и дѣлаютъ на практикѣ для превращенія чилійской селитры въ каліевую.

*Ко второй категоріи* реакцій двойного разложенія, или обмѣна, относятся такія, въ которыхъ одинъ изъ продуктовъ реакціи, обладая иными физическими свойствами, чѣмъ остальныя вещества, участвующія въ реакціи, можетъ удалиться изъ среды химическаго взаимодѣйствія. Къ такой категоріи подходятъ слѣдующія реакціи:

$$NaCl + AgNO_3 = \mathit{AgCl} + NaNO_3$$
$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + \mathit{CO_2}$$

Въ первомъ примѣрѣ, хлористое серебро нерастворимо въ водѣ, а всѣ остальныя вещества растворимы въ ней, и потому оно выдѣляется изъ среды реакцій въ видѣ осадка; во второмъ примѣрѣ, угольный ангидридъ представляетъ собою газъ, а остальныя вещества находятся въ видѣ растворовъ, и потому онъ выдѣляется изъ среды химическаго взаимодѣйствія.

Такія реакціи, въ которыхъ одно изъ тѣлъ удаляется изъ круга химическаго взаимодѣйствія, вслѣдствіе иныхъ своихъ физическихъ свойствъ, *идутъ до конца*. Чѣмъ полнѣе будетъ выдѣляться продуктъ реакціи изъ среды взаимодѣйствія, тѣмъ полнѣе будетъ реакція доходить до конца. Такъ, реакція двойного разложенія: между хлористымъ баріемъ и сѣрнокислымъ натріемъ будетъ строго происходить

$$\underset{142\ \text{гр.}}{Na_2SO_4} + \underset{208\ \text{гр.}}{BaCl_2} = \underset{233\ \text{гр.}}{BaSO_4} + \underset{2.58,5\ \text{гр.}}{2NaCl}$$

по уравненію въ приведенныхъ вѣсовыхъ количествахъ, потому что сѣрнокислый барій почти нерастворимъ въ водѣ.

При выдѣленіи одного изъ продуктовъ реакціи въ видѣ газа, нерастворимаго въ водѣ, или въ видѣ нерастворимаго въ водѣ осадка, *обратная реакція итти не можетъ*, и потому реакція идетъ до конца. Если же выдѣляющійся въ видѣ осадка продуктъ отчасти растворимъ въ водѣ, то онъ, оставаясь въ средѣ реакціи, вызоветъ обратную реакцію, и, въ этомъ случаѣ, нельзя будетъ считать, что реакція пойдетъ вполнѣ до конца. Здѣсь для полнаго выдѣленія не-

растворимаго продукта необходимо, на основанiи *закона дѣйствiя массъ*, увеличить количество приливаемаго осаждающаго вещества, или, какъ говорятъ, брать его избытокъ; иногда же приходится къ данному раствору прибавлять другой жидкости, напр., спирта, эѳира, отъ присутствiя которыхъ сильно уменьшается растворимость осаждающагося продукта въ водѣ. Слѣдовательно, чтобы рѣшить вопросъ о томъ, идетъ ли реакцiя до конца или нѣтъ, надо знать физическiя свойства реагирующихъ и образующихся тѣлъ. Если какой-нибудь продуктъ выдѣляется изъ среды реакцiи, то такая реакцiя дойдетъ до конца, и она необратима; если же ни одинъ изъ продуктовъ не выдѣляется изъ среды, то реакцiя обратима, до конца не идетъ; она ограничивается предѣломъ, и увеличить его можно только увеличенiемъ дѣйствующихъ массъ реагирующихъ тѣлъ.

Такимъ образомъ, на основанiи ученiя Бертолле, Гульдберга и Вааге, мы можемъ опредѣлять теченiе химическихъ реакцiй и измѣненiемъ массъ реагирующихъ тѣлъ и физическихъ условiй взаимодѣйствiя влiять на величину предѣла обратимыхъ реакцiй.

## Озонъ.

Если въ сухой кислородъ, находящiйся въ стеклянной трубкѣ, пропускать рядъ электрическихъ искръ, то онъ прiобрѣтаетъ особый запахъ и дѣлается способнымъ вступать въ такiя реакцiи, которыя не свойственны обыкновенному кислороду. Въ первой половинѣ прошлаго столѣтiя Шöнебейну удалось показать, что при этомъ образуется особое вещество, съ отличными отъ кислорода качествами; за свой особый запахъ (раковъ) оно было названо *озономъ*, что происходитъ отъ греческаго слова (ὄζω), которое означаетъ: *имѣю сильный запахъ*. При своемъ образованiи, какъ мы увидимъ ниже, озонъ всегда бываетъ смѣшанъ съ кислородомъ, и, несмотря на незначительное его количество, онъ способенъ окислять, при обыкновенной температурѣ, уголь, ртуть, въ чемъ и состоитъ его рѣзкое отличiе отъ кислорода. Изслѣдованiя показали, что озонъ представляетъ собою не что иное, какъ видоизмѣненный въ своихъ свойствахъ кислородъ. Что озонъ есть дѣйствительно видоизмѣненный кислородъ, а не какое-нибудь новое (простое или сложное) вещество, видно изъ того, что онъ образуется изъ кисло-

рода, при дѣйствіи на послѣдніи однѣхъ только электрическихъ искръ, и изъ того, что, при нагрѣваніи до 250°, онъ превращается снова въ обыкновенный кислородъ.

Теперь посмотримъ, что дѣлается съ кислородомъ, когда онъ превращается въ озонъ. Для того, чтобы кислородъ перешелъ въ озонъ, необходимо затратить внѣшнюю энергію, такъ что озонъ является тѣломъ эндотермическимъ. Опытъ показываетъ, что при образованіи озона происходитъ уменьшеніе объема, и, слѣдовательно, озонъ плотнѣе кислорода. Опредѣлить плотность озона непосредственно невозможно, потому что нельзя получить озонъ въ чистомъ состояніи. Но удалось узнать, что озонъ въ $1^1/_2$ раза плотнѣе кислорода, изъ слѣдующаго опыта. Было взято два объема одного и того же озонированнаго кислорода, и было измѣрено, сколько въ одномъ объемѣ находилось озона, и сколько въ другомъ получилось кислорода, когда озонъ былъ разрушенъ нагрѣваніемъ. Для опредѣленія количества озона воспользовались его способностью поглощаться скипидаромъ. При поглощеніи озона скипидаромъ, произошло уменьшеніе объема; при нагрѣваніи озона, находящагося въ другомъ объемѣ, онъ обратился въ кислородъ, и, вслѣдствіе этого, произошло увеличеніе объема. Если эти измѣненія объемовъ привести къ одной и той же температурѣ, то окажется, что два объема озона, поглощенные скипидаромъ, при разрушеніи нагрѣваніемъ увеличиваются на одинъ объемъ. Отсюда понятно, что 3 объема кислорода даютъ 2 объема озона, т.-е. его плотность по отношенію къ водороду равна 24. Но такъ какъ всѣ газы состоятъ изъ молекулъ, которыя, по гипотезѣ Авогадро, занимаютъ равные объемы, то и молекулы кислорода и озона должны занимать также равные объемы, и, чтобы понять, почему кислородъ и озонъ имѣютъ различную плотность, мы должны предположить, что ихъ молекулы составлены изъ различнаго числа атомовъ. Образованіе озона изъ кислорода лучше всего видно изъ слѣдующей схемы:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 объемъ O. | OO | | OOO | 1 об. озона. |
| 1 объемъ O. | OO | = | | |
| 1 объемъ O. | OO | | OOO | 1 об. озона. |

При образованіи озона, три объема кислорода, изъ которыхъ каждый имѣетъ (предполагаемъ для простоты дѣла) только одну молекулу, состоящую изъ двухъ атомовъ кислорода, превращаются въ два такихъ же объема озона, т.-е. въ двѣ молекулы озона, изъ которыхъ каждая состоитъ уже изъ трехъ атомовъ кислорода.

Итакъ, при переходѣ кислорода въ озонъ, въ молекулу кислорода, состоящую изъ двухъ атомовъ, входитъ еще одинъ атомъ кислорода, и, чтобы это произошло, необходимо затратить 29 единицъ тепла. Самое образованіе озона показываетъ, что молекула его непрочна: она легко можетъ разлагаться, освобождая вошедшій въ нее третій атомъ кислорода; причемъ разложеніе молекулы озона должно сопровождаться выдѣленіемъ всего того тепла, которое было затрачено на ея образованіе. Разложеніе озона можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ, при условіи, что изъ двухъ объемовъ озона опять получается 3 объема кислорода:

$$O_3 = O_2 + O + 29 \text{ ед. тепла.}$$

Какъ видно изъ уравненія, молекула озона разлагается на молекулу кислорода и одинъ атомъ кислорода, который выдѣляется въ особомъ состояніи, называемомъ въ химіи in statu nascendi, т.-е. въ нововыдѣленномъ, или въ рождающемся, состояніи; этотъ кислородъ, не успѣвшій еще сложиться въ молекулы, обладаетъ громадной энергіей, и потому онъ является способнымъ окислять такія тѣла, на которыя обычный кислородъ, при обыкновенной температурѣ, не производитъ никакого дѣйствія, каковы, напр., ртуть, уголь и т. п. Окисленіе озономъ упомянутыхъ тѣлъ, а равно всѣхъ органическихъ соединеній, красокъ, происходитъ при обыкновенной температурѣ потому, что озонъ, какъ тѣло эндотермическое, очень непроченъ и способенъ легко разлагаться часто только отъ соприкосновенія съ тѣлами (подъ вліяніемъ контакта); но во всѣхъ случаяхъ озонъ при окисленіи дѣйствуетъ однимъ атомомъ кислорода.

Для полученія озона надо затратить тепло; но такъ какъ озонъ является тѣломъ очень непрочнымъ, то необходимо принимать мѣры къ тому, чтобы затрачиваемая для образованія озона энергія не могла въ то же время разрушать его. Электрическая искра, пропущенная въ кислородъ, какъ замѣтили мы выше, заставляетъ кислородъ уплотняться въ

озонъ, но искра эта, нагрѣвая частицы образовавшагося озона, легко можетъ разрушать ихъ, обращая озонъ снова въ кислородъ. Слѣдовательно, электрическая искра не можетъ служить средствомъ полученія озона въ большомъ количествѣ; для послѣдней цѣли слѣдуетъ прибѣгнуть къ постепенному, или тихому, разряду электричества, происходящему въ атмосферѣ сухого кислорода. Подъ тихимъ разрядомъ электричества разумѣютъ такое соединеніе статическихъ электричествъ противоположныхъ знаковъ, которое происходитъ равномѣрно, безъ искры, безъ замѣтнаго повышенія температуры. На этомъ основано устройство особыхъ приборовъ, которые называются озонизаторами. Помѣщенный ниже рисунокъ (17) изображаетъ приборъ, предложенный химикомъ Бертло. Проводникомъ, на которомъ накопляется электричество, служитъ въ этомъ приборѣ растворъ смѣси сѣрной и хромовой кислотъ; онъ раздѣленъ тонкими стеклянными поверхностями, между которыми циркулируетъ кислородъ и происходитъ тихій разрядъ.

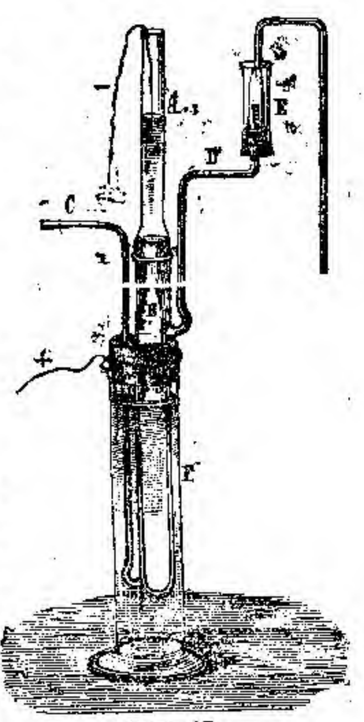


Рис. 17.

Въ стаканъ F и въ трубку A наливается растворъ смѣси сѣрной и хромовой кислотъ, въ который погружены платиновые электроды, соединенные съ полюсами спирали Румкорфа (достаточно сильной). Трубка A вставлена въ болѣе широкую трубку B, погруженную въ кислоту стакана F. По трубкѣ C, впаянной въ дно трубки B, проходитъ сухой кислородъ, который озонируется между поверхностями трубокъ A и B, такъ какъ черезъ стѣнки обѣихъ названныхъ трубокъ на всей ихъ поверхности происходитъ тихое разряженіе; озонированный кислородъ выходитъ наружу по трубкѣ D.

Однако, полнаго превращенія кислорода въ озонъ, даже и при тихомъ разрядѣ, не удается достигнуть; чѣмъ ниже мы будемъ держать температуру при озонированіи, тѣмъ большее количество кислорода обратится въ озонъ.

Озонъ образуется при многихъ реакціяхъ медленнаго окисленія, въ которыхъ постепенно выдѣляющаяся теплота идетъ на озонированіе участвующаго или выдѣляющагося кислорода. Такъ, напримѣръ, при окисленіи скипидара, фосфора, всегда образуется озонъ. Какъ сильный окислитель, озонъ разрушаетъ всѣ органическія вещества, а также краски, окисляетъ металлы и способенъ убивать различные міазмы, которые находятся въ воздухѣ и часто служатъ причиною различныхъ болѣзней человѣка и животныхъ. На этомъ основано примѣненіе озона, какъ дезинфекціоннаго средства.

Въ природѣ образованіе озона, хотя и въ ничтожныхъ количествахъ, можетъ происходить при многихъ процессахъ окисленія, а также и при разрядахъ атмосфернаго электричества. Конечно, въ городахъ, около жилищъ, озона нѣтъ, потому что здѣсь онъ легко разлагается при окисленіи различныхъ органическихъ веществъ, но въ воздухѣ лѣсовъ, полей, по всѣмъ вѣроятіямъ, находится небольшое количество озона, потому что тамъ имѣются условія, благопріятныя для его образованія.

Озонъ при охлажденіи способенъ обращаться въ жидкость черносиняго цвѣта; въ настоящее время, благодаря жидкому воздуху, полученъ жидкій озонъ, съ содержаніемъ до 86% чистаго озона. Температура кипѣнія жидкаго озона —119° Ц.

Изъ раствора іодистаго калія озономъ легко выдѣляется іодъ ($2KJ + H_2O + O = 2KHO + J_2$), который съ крахмальнымъ клейстеромъ даетъ синее окрашиваніе; поэтому, съ помощью іодистаго калія и крахмала, можно открыть присутствіе даже малѣйшаго количества озона, для котораго эта реакція очень характерна, и къ открытію слѣдовъ озона ее примѣняютъ слѣдующимъ образомъ. Берутъ полоски пропускной бумаги, пропитываютъ ихъ одновременно растворомъ іодистаго калія и крахмальнаго клейстера и сушатъ. Такъ приготовленная бумажка, называемая *озонометрической бумажкой*, будучи смочена водой въ присутствіи озона, окрашивается въ синій цвѣтъ; по силѣ этого окрашиванія можно даже судить и о количествѣ озона, находящагося въ данномъ газѣ.

# Перекись водорода. Законъ кратныхъ отношеній.

Водородъ образуетъ съ кислородомъ, кромѣ воды, другое соединеніе, называемое перекисью водорода. Оно имѣетъ составъ $H_2O_2$ и, слѣдовательно, отличается отъ воды лишнимъ атомомъ кислорода. Чтобы ввести этотъ лишній атомъ кислорода въ молекулу воды, необходимо затратить тепло, а именно — 23 единицы тепла; поэтому перекись водорода является тѣломъ эндотермическимъ и способнымъ, подобно озону, разлагаться согласно съ уравненіемъ:

$$H_2O_2 = H_2O + O + 23 \text{ ед. тепла},$$

на воду и на кислородъ; этотъ послѣдній выдѣляется въ рождающемся состояніи; въ моментъ его выдѣленія, обнаруживается большое количество тепла, и потому онъ обладаетъ большою энергіей и окисляетъ такія вещества, на которыя кислородъ, находящійся въ газометрѣ, при обыкновенной температурѣ, совсѣмъ не дѣйствуетъ.

Для полученія перекиси водорода берутъ большею частію перекись барія и разлагаютъ ее на холоду слабой сѣрной кислотой:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

Тогда происходитъ реакція двойного разложенія, причемъ, вмѣсто водорода, становится барій, и образуется нерастворимая въ водѣ соль—сѣрнокислый барій, а получающаяся перекись водорода будетъ находиться въ водномъ растворѣ.

Для полученія крѣпкаго раствора перекиси водорода нельзя удалять воду нагрѣваніемъ, потому что при этомъ произойдетъ полное разложеніе перекиси водорода; для этой цѣли растворы надо сгущать въ безвоздушномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой. Низкими температурами можно достигнуть полнаго удаленія воды, и тогда перекись водорода получается въ видѣ тяжелой жидкости (плотность— около 1,6), имѣющей непріятный металлическій вкусъ.

Перекись водорода очень непрочное соединеніе и, подобно озону, является сильнымъ окислителемъ; нѣкоторыя тѣла въ раздробленномъ состояніи только отъ одного соприкосновенія съ перекисью водорода, не претерпѣвая никакого измѣненія, разлагаютъ ее на воду и кислородъ. Такъ дѣй-

ствуетъ уголь, металлическое серебро, платина. Перекись водорода, будучи сильнымъ окислителемъ, способна, кромѣ того, производить реакціи возстановленія; такъ, напримѣръ, окись серебра, какъ видно изъ уравненія, возстанавливается

$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2,$$

перекисью водорода въ серебро, а атомъ выдѣлившагося изъ нея кислорода съ атомомъ кислорода изъ разложенной перекиси водорода, соединяясь вмѣстѣ, образуютъ молекулу кислорода. Причину такой реакціи возстановленія слѣдуетъ видѣть въ непрочномъ положеніи атомовъ кислорода въ окиси серебра и въ перекиси водорода: при соприкосновеніи такихъ двухъ тѣлъ, у атомовъ кислорода является стремленіе образовать устойчивую молекулу.

Въ природѣ перекись водорода образуется, вѣроятно, при различныхъ реакціяхъ медленнаго окисленія, но количество ея въ воздухѣ ничтожно; она находится также въ дождевой водѣ и въ снѣгѣ, но также въ ничтожномъ количествѣ.

Если сопоставимъ формулы воды и перекиси водорода и опредѣлимъ, въ какихъ вѣсовыхъ количествахъ два элемента —кислородъ и водородъ—вступаютъ въ соединеніе для образованія этихъ веществъ, то получимъ слѣдующее:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ ... | на | 2 | вѣс. единицы | H | приходится взять | 16 | вѣс. едип. | O; |
| $H_2O_2$... | „ | 2 | „ | H | „ | 32 | „ | O. |

Изъ этого сопоставленія видно, что на одно и то же количество водорода приходится въ перекиси водорода какъ разъ *вдвое* болѣе кислорода, чѣмъ въ водѣ, т.-е., что вѣсовыя количества кислорода въ обоихъ соединеніяхъ находятся въ простомъ *кратномъ* отношеніи 1 : 2.

Возьмемъ другой примѣръ. Азотъ образуетъ съ кислородомъ, какъ увидимъ впослѣдствіи, такія соединенія:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_2O$ ... | на | 28 | вѣс. един. | азота | приходится | 16 | вѣс. ед. | O; |
| NO ... | „ | 14 | „ „ | N | „ | 16 | „ „ | O; |
| $N_2O_3$... | „ | 28 | „ „ | N | „ | 48 | „ „ | O; |
| $NO_2$ ... | „ | 14 | „ „ | N | „ | 32 | „ „ | O; |
| $N_2O_5$... | „ | 28 | „ „ | N | „ | 80 | „ „ | O. |

Написанныя числа, выражающія вѣсовыя отношенія, въ которыхъ азотъ и кислородъ вступаютъ въ соединенія, непосредственно не приводятъ къ общему закону, которому

подчиняются эти соединенія. Но стоитъ только принять вѣсовое количество какого-либо элемента, напр. азота, за постоянную величину, и мы тотчасъ увидимъ, какъ измѣняются вѣсовыя количества кислорода. Положимъ, что въ соединеніе съ кислородомъ будетъ вступать всегда 28 вѣсовыхъ едииицъ азота; тогда нашъ рядъ соединеній напишется такъ:

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_2O$ ... | на | 28 | вѣс. | ед. | N | приходится | 16 | вѣс. | ед. | 0; |
| $2 \times NO = N_2O_2$... | „ | 28 | „ | „ | N | „ | 32 | „ | „ | 0; |
| $N_2O_3$... $N_2O_3$... | „ | 28 | „ | „ | N | „ | 48 | „ | „ | 0; |
| $2 \times NO_2 = N_2O_4$... | „ | 28 | „ | „ | N | „ | 64 | „ | „ | 0; |
| $N_2O_5$... $N_2O_5$... | „ | 28 | „ | „ | N | „ | 80 | „ | „ | 0· |

Теперь видно, что вѣсовыя количества кислорода, которыя соединяются съ 28 вѣсовыми количествами азота, находятся въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ, какъ 1 : 2 : 3 : : 4 : 5.

Изъ этихъ примѣровъ выясняется законъ химіи, открытый въ началѣ прошлаго столѣтія англиским ъ ученымъ Дальтоиомъ, который назвалъ его *закономъ кратныхъ отношеній*. Этотъ законъ гласитъ: *Если два тѣла образуютъ между собою нѣсколько соединеній, то, принявъ вѣсовое количество одного тѣла завеличину постоянную, мы получимъ, что вѣсовыя количества другого тѣла будутъ находиться между собою въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ.*

Надо замѣтать, что законъ кратныхъ отношеній и законъ постоянства состава являются точными законами природы не имѣющими никакихъ исключеній.

## Атомистическая гипотеза.

Законъ кратныхъ отношеній навелъ Дальтона на слѣдующій вопросъ: почему же къ опредѣленному количеству одного вещества присоединяется другой элементъ только въ такихъ количествахъ, которыя образуютъ простыя кратныя отношенія? Такъ, мы видѣли, что къ двумъ вѣсовымъ частямъ водорода присоециняется или 16 вѣсовыхъ частей кислорода или 32 вѣсовыхъ части, т.-е. какъ разъ вдвое болѣе; если бы у водорода было еще третье соединеніе, то заранѣе можно было бы сказать, что къ тому же количеству водорода присоединится 48 вѣсовыхъ частей кислорода, т.-е. ровно въ три раза болѣе, чѣмъ въ первомъ случаѣ.

Къ объясненію своего закона Дальтонъ приложилъ атомистическую гипотезу, которую онъ заимствовалъ у греческихъ философовъ. Еще въ древніе вѣка ихъ интересовалъ вопросъ: дѣлимо ли вещество до безконечности или нѣтъ? Демокритъ высказалъ предположеніе, что вещество нельзя дѣлить до безконечности, что существуетъ извѣстный предѣлъ дѣлимости его; послѣднія недѣлимыя частички и были названы атомами (недѣлимыми).

Чтобы объяснить законъ кратныхъ отношеній, Дальтонъ, признавая, что тѣла состоятъ изъ атомовъ, предполагаетъ слѣдующее: 1) атомъ каждаго простого тѣла имѣетъ свою природу; 2) ему присущъ неизмѣнный вѣсъ, и 3) атомъ, какъ нѣчто недѣлимое, можетъ вступать въ соединеніе съ другимъ атомомъ только цѣлой своей массой.

Недѣлимость атома слѣдуетъ понимать не такъ, какъ понимали греки. По ихъ воззрѣніямъ, атомъ недѣлимъ въ геометрическомъ смыслѣ; а мы въ настоящее время признаемъ, что атомы нашихъ простыхъ тѣлъ недѣлимы въ реальномъ смыслѣ, такъ какъ мы уподобляемъ ихъ индивидуумамъ. Каждый индивидуумъ геометрически дѣлимъ, а въ реальномъ смыслѣ не можетъ быть дѣлимъ. Такъ, человѣкъ, планета, какъ индивидуумы, дѣлимы только геометрически, но не иначе. Наши атомы тоже индивидуумы, которые недѣлимы химически, и они суть тѣ единицы, изъ которыхъ слагаются всевозможныя простыя и сложныя тѣла

При такихъ признакахъ атомовъ, становится совершенно понятными законъ постоянства состава и законъ кратныхъ отношеній.

Въ самомъ дѣлѣ, исходя изъ понятія объ атомѣ, мы признаемъ, что *одинъ атомъ* одного тѣла соединяется *съ однимъ атомомъ* другого тѣла; такъ какъ у каждаго атома есть свой неизмѣнный вѣсъ, то понятно, что два эти тѣла соединяются только въ опредѣленныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ (законъ постоянства состава).

Одинъ или два атома одного элемента могутъ соединяться съ двумя, тремя и т. д. атомами другого элемента; понятно, что вѣсовыя количества тѣла, присоединяющагося къ другому, увеличиваются въ цѣлое число разъ—объясненіе закона кратныхъ отношеній.

На атомистическое ученіе, которое существуетъ въ химіи около 100 лѣтъ, мы должны смотрѣть, какъ на научную ги-

потезу, которая замѣчательно просто объясняетъ намъ законъ постоянства состава и законъ кратныхъ отношеній; она оказала громадную пользу въ пониманіи химическихъ явленій; пользуясь ею, мы разсматриваемъ взаимодѣйствіе между тѣлами, какъ происходящее не сразу въ цѣлыхъ массахъ, а лишь между малѣйшими частичками тѣла — атомами.

## ГРУППА ГАЛОИДОВЪ.

## Хлоръ.

Изученіе химическихъ элементовъ будетъ значительно облегчено, если мы будемъ описывать ихъ не порознь, а соединяя ихъ, на основаніи сходства, въ отдѣльныя группы; тогда часто бываетъ достаточно изучить только одного представителя группы, чтобы понять и предсказать свойства остальныхъ элементовъ этой группы.

Элементы, составляющіе группы и сходные по своимъ свойствамъ, называются въ химіи *аналогами*. Они имѣютъ однѣ и тѣ же формулы кислородныхъ и водородныхъ соединеній. Впослѣдствіи мы увидимъ взаимное положеніе группъ, на которыя можно раздѣлить всѣ 80 элементовъ; теперь же мы начнемъ ихъ описаніе съ группы галоидовъ, въ составъ которой входятъ элементы: хлоръ, бромъ, іодъ и фторъ, каковые, по своимъ свойствамъ, суть металлоиды. Такъ какъ хлоръ является элементомъ, наиболѣе распространеннымъ и характернымъ, сравнительно съ остальными, то мы его опишемъ возможно подробнѣе.

Свободнаго хлора въ природѣ нѣтъ. Въ природѣ онъ находится въ соединеніи съ различными металлами; хлорныя соединенія металловъ называютъ солями, потому что они обладаютъ всѣми характерными признаками солей. Самая распространенная хлористая соль есть обыкновенная поваренная соль, или хлористый натрій $NaCl$; она является исходнымъ веществомъ, изъ котораго мы можемъ получить всѣ соединенія хлора, а также и самый хлоръ.

Въ природѣ поваренная соль въ малыхъ количествахъ находится во всякой водѣ; въ моряхъ и океанахъ ея содержаніе доходитъ до 2,5%; въ нѣдрахъ земли находятъ громадныя залежи поваренной соли, которая за свой плотный

видъ получила названіе *каменной соли*. Такія залежи каменной соли извѣстны у насъ въ Россіи въ Илецкой защитѣ и въ Екатеринославской губерніи (около Бахмута), въ Пруссіи — около Магдебурга и въ Австріи — въ Величкахъ. Каменная соль отличается своей чистотой и потому послѣ размалыванія прямо можетъ итти въ дѣло. Въ морской водѣ поваренная соль находится вмѣстѣ съ другими солями, и потому если бы мы удалили морскую воду выпариваніемъ, то получили бы изъ нея не чистую поваренную соль, а смѣшанную съ другими солями и потому негодную ни для пищи ни для различныхъ химическихъ цѣлей.

Чтобы изъ морской воды получить чистую поваренную соль, необходимо, чтобы испареніе воды происходило медленно, и чтобы соли, въ ней растворенныя, выдѣлялись изъ раствора послѣдовательно, одна за другой. Это бываетъ при естественномъ испареніи морской воды, потому что растворенныя въ ней соли обладаютъ различной растворимостью. Въ началѣ испаренія морской воды, изъ нея выдѣляется около половины всей поваренной соли, которая въ ней имѣется; при дальнѣйшемъ испареніи воды, выдѣляется поваренная соль вмѣстѣ съ горькой солью—сѣрнокислымъ магніемъ ($MgSO_4$); потомъ выдѣляются хлористыя соли калія и магнія; въ самомъ началѣ испаренія морской воды, еще ранѣе выдѣленія поваренной соли, выдѣляется наименѣе растворимая соль—гипсъ, или сѣрнокислый кальцій $CaSO_4$. Вотъ, примѣрно, порядокъ послѣдовательнаго выдѣленія солей изъ морской воды, и сообразно съ нимъ мы можемъ собрать такую порцію осѣвшей поваренной соли, которая бы отличалась наибольшей чистотой. Жители южныхъ странъ въ большомъ размѣрѣ добываютъ соль изъ морской воды, для чего они заставляютъ ее испаряться лѣтомъ въ особо устроенныхъ бассейнахъ, куда она или накачивается насосомъ или наносится морскими приливами. Понятно, что со дна бассейновъ они выгребаютъ наиболѣе чистую поваренную соль.

Изученіе пластовъ каменной соли приводитъ къ тому, что образованіе ея въ природѣ шло совершенно такимъ же путемъ, какъ это дѣлается теперь, при искусственномъ полученіи поваренной соли изъ морской воды. Вѣроятно, нѣкоторая часть моря отрывалась отъ остальной части его и, предоставленная самой себѣ, мало-по-малу высыхала; при

испареніи воды, изъ нея должны были выдѣляться соли, и непремѣнно въ порядкѣ ихъ растворимости: внизу залежи соли долженъ былъ находиться гипсъ, а въ верхнихъ пластахъ должны были находиться, какъ наиболѣе растворимыя, магнезіальныя и каліевыя хлористыя соли. Такъ это въ дѣйствительности и наблюдается. Въ Германіи, въ Стассфуртскихъ копяхъ около Магдебурга, въ верхнихъ пластахъ каменной соли найдены богатыя залежи „карналита“, т.-е. двойной соли $MgCl_2KCl6H_2O$, которая служитъ источникомъ полученія магніевыхъ и каліевыхъ соединеній.

Поваренная соль кристаллизуется изъ водныхъ растворовъ въ видѣ кубовъ; коэффиціентъ ея растворимости мало измѣняется съ увеличеніемъ температуры. Будучи накалена, поваренная соль плавится, а при дальнѣйшемъ нагрѣваніи улетучивается.

Хлористый натрій, по своимъ химическимъ свойствамъ, представляетъ настоящую соль, потому что имѣетъ всѣ признаки солей. Въ самомъ дѣлѣ, поваренная соль имѣетъ кристаллическое сложеніе, есть тѣло нейтральное и способна разлагаться, подъ вліяніемъ гальваническаго тока, на металлъ натрій и галоидъ хлоръ; разложеніе поваренной соли на ея составныя части, называемое въ химіи анализомъ, вполнѣ точно устанавливаетъ ея составъ изъ металла натрія и галоида хлора. Дѣйствіе, обратное анализу, называемое синтезомъ, т.-е. образованіе соединенія изъ его составныхъ частей, служитъ въ химіи, въ свою очередь, подтвержденіемъ состава поваренной соли; такъ, если внести въ атмосферу газа хлора металлъ натрій, то послѣдній энергично соединяется съ хлоромъ, и въ результатѣ получается хлористый натрій; эта реакція и есть синтезъ поваренной соли. Хлористому натрію, какъ всякой соли, отвѣчаетъ своя кислота, которую легко написать; стоитъ только, вмѣсто металла натрія, въ формулу соли подставить атомъ водорода:

$$NaCl \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; HCl.$$

Эта кислота называется хлористымъ водородомъ, или хлористо-водородной кислотой; подѣйствовавъ на эту кислоту металломъ натріемъ, мы получимъ снова соль — хлористый натрій, а водородъ выдѣлится. Наконецъ, поваренная соль способна на многія реакціи двойного разложенія. Мы

разсмотримъ теперь одну изъ реакцій двойного разложенія поваренной соли, позволяющую получить изъ нея хлористый водородъ.

Если поваренную соль, помѣщенную въ колбѣ, облить крѣпкой сѣрной кислотой, то тотчасъ же начнетъ выдѣляться удушливый газъ, который называется хлористымъ водородомъ:

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4.$$

Въ этой реакціи, вмѣсто металла натрія, въ поваренную соль вступилъ водородъ, и потому образовался хлористый водородъ; каждый атомъ вытѣсненнаго металла вступилъ, вмѣсто одного атома водорода, въ сѣрную кислоту, вслѣдствіе чего получилась кислая соль сѣрной кислоты—кислый сѣрнокислый натрій. Разсматриваемая реакція есть реакція двойного разложенія, или двойного обмѣна, потому что водородъ и натрій помѣнялись мѣстами: были взяты соль хлористаго водорода и сѣрная кислота, а получились хлористый водородъ и соль сѣрной кислоты, — короче сказать, сѣрная кислота вытѣснила хлористый водородъ изъ соли хлористаго натрія. Почему же произошло такое выдѣленіе хлористаго водорода изъ соли? Не объясняется ли это большимъ химическимъ сродствомъ натрія къ сѣрной кислотѣ, а водорода—къ хлору?

Чтобы отвѣтить на этотъ вопросъ, намъ слѣдуетъ обратиться къ ученію Бертолле, которое даетъ намъ возможность опредѣлять теченіе химическихъ процессовъ. Разбираемая реакція принадлежитъ къ числу такихъ реакцій, въ которыхъ одно изъ тѣлъ, обладая иными физическими свойствами, удаляется изъ круга химическаго взаимодѣйствія; хлористый водородъ есть *газъ*, а остальныя тѣла, участвующія въ реакціи, суть твердыя или жидкія тѣла; сѣрная кислота, являясь трудно летучей жидкостью (т. кип. 330°), вытѣсняетъ газообразный водородъ, который и удаляется изъ среды реакціи. Поэтому реакція добыванія хлористаго водорода будетъ *необратимая*, и она пойдетъ до конца слѣва направо, согласно написанному уравненію; обратная реакція, т. е. выдѣленіе сѣрной кислоты изъ ея солей посредствомъ хлористаго водорода, произойти въ указанныхъ условіяхъ не можетъ.

Разобранный примѣръ, а равно и другіе опыты полученія кислотъ изъ ихъ солей *приводятъ къ слѣдующему общему правилу: чтобы получить кислоту, надо взять соль этой кислоты и дѣйствовать на нее кислотой, менѣе летучей.* Слѣдуетъ помнить, что одна кислота можетъ быть вытѣсняема другой кислотой, потому что кислотные окислы между собою неспособны вступать въ соединенія.

Получаемая при добываніи хлористаго водорода кислая сѣрио-кислая соль натрія, какъ содержащая еще въ себѣ остатокъ кислоты, можетъ сама вытѣснять изъ NaCl хлористый водородъ:

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl;$$

но это бываетъ только при накаливаніи, и въ результатѣ получается средняя соль—сѣрнокислый натрій – и хлористый водородъ. Если же вести реакцію сѣрной кислоты на поваренную соль сразу при нагрѣваніи, то обѣ вышеупомянутыя реакціи идутъ одновременно, и для выраженія ихъ химическимъ уравненіемъ слѣдуетъ формулы ихъ сложить:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Хлористый водородъ представляетъ собою безцвѣтный удушливый газъ, легко сгущаемый въ жидкость; онъ способенъ сильно растворяться въ водѣ, и при этомъ раствореніи происходитъ выдѣленіе тепла, что указываетъ на образованіе химическаго соединенія между растворенным хлористымъ водородомъ и водой. 1 объемъ воды можетъ растворить около 500 объемовъ газа при 0°.

Растворъ хлористаго водорода въ водѣ называютъ *соляной кислотой*, потому что онъ обладаетъ всѣми свойствами кислотъ и дѣйствуетъ, какъ газообразный хлористый водородъ. Соляная кислота окрашиваетъ лакмусъ въ красный цвѣтъ и насыщаетъ щелочи, при чемъ получается соль и выдѣляется вода:

$$NaHO + HCl = NaCl + H_2O.$$

Выраженная этимъ равенствомъ реакція показываетъ, что поваренная соль происходитъ также при дѣйствіи щелочи на хлористоводородную кислоту.

При дѣйствіи металловъ на соляную кислоту, происходитъ выдѣленіе водорода, и образуются соли хлористоводо-

родной кислоты, которыя для простоты называются *хлористыми*:

$$Na + HCl = NaCl + H,$$
$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H,$$
$$Sb + 3HCl = SbCl_3 + 3H.$$

Получаемыя соли называются: хлористый натрій, хлористый цинкъ и хлористая сурьма.

## Ученіе о валентности.

Разсматривая реакціи полученія солей хлористаго водорода, мы замѣчаемъ, что для образованія различныхъ солей требуется различное количество молекулъ хлористаго водорода, и что молекулы получаемыхъ хлористыхъ металловъ содержатъ разное количество атомовъ элемента хлора: то одинъ, то два, и т. д. При дѣйствіи металла натрія на соляную или сѣрную кислоту, также выдѣляется изъ молекулы только одинъ атомъ водорода, а при дѣйствіи металла цинка на эти кислоты, изъ молекулы выдѣляется всегда два атома водорода, замѣщаемые однимъ атомомъ цинка:

$$Na + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H,$$
$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2.$$

Чтобы разобраться въ приведенныхъ фактахъ, мы должны ознакомиться съ ученіемъ о *валентности, или атомности, элементовъ*, которое крайне важно и необходимо для правильнаго составленія химическихъ формулъ, выражающихъ какъ намъ уже извѣстно, составъ тѣлъ.

Подъ *валентностью разумѣютъ способность атома элемента удерживать или замѣщать одинъ или нѣсколько атомовъ водорода*; валентность водорода принимаютъ за единицу и считаютъ его за элементъ одновалентный, или одноатомный.

Атомъ хлора способенъ удерживать только одинъ атомъ водорода для образованія молекулы хлористаго водорода, и потому хлоръ является элементомъ одновалетнымъ; кислородъ есть элементъ двухвалентный, потому что атомъ его удерживаетъ два атома водорода, образуя въ соединеніи съ ними молекулы воды; цинкъ есть элементъ двухвалентный, потому что атомъ его вытѣсняетъ два атома водорода изъ сѣрной кислоты при образованіи молекулы соли $ZnSO_4$, и,

кромѣ того, атомъ цинка соединяется съ двумя атомами хлора. Предполагаютъ, что атомъ водорода, какъ элемента одновалентнаго, имѣетъ *единицу химическаго сродства.*

При такомъ предположеніи, у другихъ элементовъ, сообразно ихъ валентности, существуетъ нѣсколько единицъ сродства; чтобы представить это графически, каждую единицу сродства обозначаютъ черточкой, которую ставятъ около химическаго знака элемента. Такъ, у водорода—одна черточка, у хлора—тоже одна, у кислорода—двѣ, у цинка—двѣ, а у сурьмы—три черточки, потому что она трехвалентна и, слѣдовательно, имѣетъ три единицы сродства:

$$H - ;\ Cl - ;\ - O - ;\ - Zn - ;\ - Sb <$$

Когда происходитъ соединеніе между элементами, то *всегда единица сродства атома одного элемента насыщается единицей сродства атома другого элемента.*

Поэтому атомъ кислорода, имѣющій двѣ единицы сродства, соединяясь съ водородомъ, требуетъ для своего насыщенія двухъ атомовъ водорода; атомъ цинка (двухвалентный элементъ) имѣетъ двѣ единицы сродства, а потому требуетъ для своего насыщенія двухъ атомовъ хлора.

$$H - Cl;\ Na - Cl;\ H - O - H;\ Cl - Zn - Cl;\ Cl - Sb\begin{matrix} / Cl \\ \backslash Cl \end{matrix}$$

Итакъ, чтобы правильно написать формулу любого хлористаго металла, необходимо знать его валентность. Мы приводимъ рядъ формулъ хлористыхъ металловъ:

| одновалентные | двухвалентные | трехвалентные | четырехвалентн. (элементы). |
|---|---|---|---|
| $NaCl$ | $CaCl_2$ | $AlCl_3$ | $SnCl_4$ |
| $KCl$ | $ZnCl_2$ | $SbCl_3$ | $PtCl_4$ |
| $AgCl$ | $FeCl_2$ | $FeCl_3$ | |
| | $SnCl_2$ | | |

Для нѣкоторыхъ металловъ [1]) существуютъ различныя соединенія съ хлоромъ; такъ, напримѣръ, для желѣза есть соединеніе съ 2-мя атомами хлора; въ этомъ случаѣ, желѣзо будетъ двухвалетнымъ; въ другомъ соединеніи атомъ желѣза связывается съ 3-мя атомами хлора—здѣсь желѣзо будетъ трехвалентнымъ.

---

[1]) Впослѣдствіи мы увидимъ, что валентность для элементовъ не всегда есть величина постоянная.

Зная валентность элементовъ, мы легко можемъ написать кислородныя соединенія ихъ. Такъ, если элементъ—одновалентный, то атомъ кислорода будетъ удерживать два его атома; атомъ двухвалентнаго элемента удерживаетъ одинъ атомъ кислорода, и т. д.

$$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\rangle O;\quad Ca \rightleftarrows O;\quad Zn \rightleftarrows O.$$

Чтобы написать кислородное соединеніе трехвалентнаго элемента, надо написать 2 атома этого элемента, имѣющіе оба вмѣстѣ 6 единицъ сродства, и приписать три атома кислорода, которые имѣютъ также шесть единицъ сродства; это можно представить такъ:

*Окись алюминія* $\qquad\qquad$ *Окись сурьмы*

$$Al_2O_3 = \begin{matrix} Al\left\{\begin{matrix}\rightarrow\\ \rightarrow\\ \rightarrow\end{matrix}\right. \\ Al\left\{\begin{matrix}\rightarrow\\ \rightarrow\\ \rightarrow\end{matrix}\right.\end{matrix} \begin{matrix}\left.\right\}O\\ \left.\right\}O\\ \left.\right\}O\end{matrix} \qquad \begin{matrix} Sb\left\{\begin{matrix}\rightarrow\\ \rightarrow\\ \rightarrow\end{matrix}\right. \\ Sb\left\{\begin{matrix}\rightarrow\\ \rightarrow\\ \rightarrow\end{matrix}\right.\end{matrix} \begin{matrix}\left.\right\}O\\ \left.\right\}O\\ \left.\right\}O\end{matrix} = Sb_2O_3.$$

Формулы, которыя показываютъ, какъ атомы элементовъ связаны въ молекулѣ, называются *формулами строенія*.

Приводимъ ниже кислородныя соединенія тѣхъ элементовъ, для которыхъ выше были показаны ихъ хлористыя соединенія:

| одновалентные | двухвалентные | трехвалентные | четырехвалентные (элемент.) |
|---|---|---|---|
| $K_2O$ | $CaO$ | $Al_2O_3$ | $SnO_2$ |
| $Na_2O$ | $ZnO$ | $Sb_2O_3$ | $PbO_2$ |
| $Ag_2O$ | $FeO$ | $Fe_2O_3$ | $CO_2$ |
| | $SnO$ | | |

Мы знаемъ, что, при дѣйствіи воды на кислородныя соединенія металловъ, называемыя основаніями, получаются гидраты. Такъ, напримѣръ:

$$Na_2O + H_2O = Na_2O_2H_2 = 2Na(OH),$$
$$CaO + H_2O = CaH_2O_2 = Ca(OH)_2,$$
$$Al_2O_3 + 3H_2O = Al_2H_6O_6 = Al_2(OH)_6 = 2Al(OH)_3,$$
$$SnO_2 + 2H_2O = Sn(O_4H_4) = Sn(OH)_4.$$

Внимательное разсмотрѣніе формулъ гидратовъ различныхъ металловъ приводитъ къ заключенію, что всѣ эти гидраты характеризуются присутствіемъ въ нихъ особой группы

OH, которая называется *воднымъ остаткомъ,* или *гидроксиломъ.*

Въ формулѣ строенія воды (H—O—H) мы можемъ выдѣлить эту группу; она есть группа одновалентная, потому что соединяется съ однимъ атомъ водорода.

Изъ приведенныхъ выше формулъ видно, что атомъ одновалентнаго металла удерживаетъ одинъ гидроксилъ, двухвалентнаго—два гидроксила, и т. д.; поэтому, зная валентность металла или глядя на его кислородное соединеніе, мы легко можемъ написать гидратъ этого металла. Примѣры:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $K(OH)$ | $Ca(OH)_2$ | $Al(OH)_3$ | $Sn(OH)_4$ |
| $Na(OH)$ | $Zn(OH)_2$ | $Sb(OH)_3$ | |
| $Ag(OH)$ | $Fe(OH)_2$ | $Fe(OH)_3$ | |

Наконецъ, зная валентность, мы можемъ правильно писать формулы солей, даже не запоминая этихъ формулъ.

Такъ какъ натрій — одновалентный элементъ, то, при образованіи солей, атомомъ его замѣщается въ кислотахъ одинъ атомомъ водорода:

| | | |
|---|---|---|
| Кислоты: | $HCl$ | $H_2SO_4$ |
| Соли: | $NaCl$ | $Na_2SO_4$. |

Кальцій, цинкъ, желѣзо закиси (FeO) — двухвалентные элементы, и потому атомъ каждаго изъ нихъ замѣщаетъ два атома водорода. Для образованія хлористыхъ солей этихъ металловъ необходимы двѣ молекулы хлористоводородной кислоты, а для образованія молекулы сѣрнокислой соли нужна только одна молекула сѣрной кислоты ($H_2SO_4$).

| | |
|---|---|
| $2HCl = H_2Cl_2$ | $H_2SO_4$ |
| $CaCl_2$ | $CaSO_4$ |
| $FeCl_2$ | $ZnSO_4$ |
| $ZnCl_2$ | $FeSO_4$ |

Металлы алюминій и желѣзо окиси ($Fe_2O_3$)—трехвалентны; поэтому атомъ каждаго изъ нихъ замѣщаетъ три атома водорода. Для образованія какой-либо хлористой соли одного изъ этихъ металловъ нужны три молекулы хлористаго водорода, а для образованія сѣрнокислыхъ солей тѣхъ же

металловъ необходимы три [1]) молекулы сѣрной кислоты на два атома трехвалентнаго металла:

$$3HCl = H_3Cl_3 \qquad 3H_2SO_4 = H_6(SO_4)_3$$
$$Al_3Cl_3 \qquad Al_2(SO_4)_3$$
$$FeCl_3 \qquad Fe_2(SO_4)_3$$

Такимъ образомъ, мы видимъ, что ученіе о валентности даетъ намъ правила писать химическія формулы, которыя поэтому не нужно заучивать; надо только вспомнить валентность элемента, и тогда сейчасъ же напишемъ его кислородное соединеніе, а по послѣднему легко написать и всѣ его прочія соединенія.

## Полученіе хлора.

Хлористый водородъ представляетъ собою прочное химическое соединеніе, и поэтому для его разложенія требуется затратить большое количество энергіи. Электрическій токъ, при прохожденіи черезъ крѣпкую соляную кислоту, разлагаетъ ее на газы: водородъ, который собирается на отрицательномъ полюсѣ, и хлоръ, который выдѣляется на положительномъ полюсѣ. Но этимъ способомъ не пользуются для полученія хлора. Обыкновенно хлоръ добываютъ изъ соляной кислоты, при дѣйствіи на послѣднюю перекиси марганца $MnO_2$.

При дѣйствіи соляной кислоты на перекись марганца, получается хлористый марганецъ и вода, и выдѣляется атомъ кислорода въ рождающемся состояніи (in statu nascendi):

$$MnO_2 + 2HCl = MnCl_2 + H_2O + O.$$

Этотъ атомъ кислорода, обладая особой энергіей, будетъ въ состояніи разложить хлористый водородъ и вмѣстѣ съ водородомъ дастъ воду, а хлоръ выдѣлится въ свободномъ состояніи:

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2.$$

---

[1]) Слѣдуетъ термины *коэффиціентъ* и *указатель* понимать такъ: коэффиціентъ показываетъ, сколько молекулъ взято, а указатель обозначаетъ, сколько атомовъ элемента входитъ въ составъ одной молекулы.

Если уравненія этихъ двухъ отдѣльныхъ реакцій, которыя на самомъ дѣлѣ идутъ одновременно, сложить, то получится слѣдующее уравненіе:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Для полученія хлора можно также взять, вмѣсто соляной кислоты, поваренную соль и, смѣшавъ ее съ перекисью марганца, облить крѣпкой сѣрной кислотой. Разница при этомъ заключается въ томъ, что здѣсь мы попутно получаемъ изъ сѣрной кислоты и хлористаго натрія хлористый водородъ, а изъ перекиси марганца, при разложеніи ея сѣрной кислотой, получаемъ кислородъ въ новопыдѣленномъ состояніи; этотъ кислородъ, встрѣчая хлористый водородъ, разлагаетъ его, съ выдѣленіемъ свободнаго хлора. Уравненія, выражающія эти реакціи, будутъ слѣдующія:

$$\begin{aligned} 2NaCl + H_2SO_4 &= 2HCl + Na_2SO_4. \\ + MnO_2 + H_2SO_4 &= MnSO_4 + O + H_2O. \\ 2HCl + O &= H_2O + Cl_2. \\ \hline 2NaCl + 2H_2SO_4 + MnO_2 &= MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O + Cl_2. \end{aligned}$$

На рисункѣ (18) показанъ приборъ, употребляемый въ лабораторія для полученія хлора. Въ колбу кладутъ перекись марганца и затыкаютъ колбу пробкой, въ которой имѣются два отверстія; черезъ одно отверстіе проходитъ длинная воронка, а въ другое отверстіе вставлена газоотводная трубка, конецъ которой погруженъ въ ванну съ теплой водой.

При обливаніи перекиси марганца крѣпкой соляной кислотой и при легкомъ нагрѣваніи, происходитъ выдѣленіе газа хлора, который собираютъ въ стклянку подъ теплой водой, такъ какъ холодный хлоръ значительно растворимъ. Въ настоящее время употребляется на заводахъ въ большихъ размѣрахъ *контактный способъ* полученія хлора изъ хлористаго водорода посредствомъ окисленія послѣдняго кислородомъ воздуха въ присутствіи *катализатора* сѣрнокислой мѣди. Катализаторами называются такія вещества, которыя, не измѣняясь во время реакціи, вызываютъ ускореніе или замедленіе реакціи и, кромѣ того, во многихъ случаяхъ понижаютъ температуру реакціи. Такъ, если пропустить смѣсь хлористаго водорода и кислорода или воздуха

черезъ трубку, нагрѣтую до 400°, то замѣтнаго разложенія хлористаго водорода не происходитъ; если же въ эту трубку положить куски пемзы, пропитанной растворомъ мѣднаго купороса, и при 400° пропустить смѣсь хлористаго водорода и воздуха, то происходитъ разложеніе хлористаго водорода по уравненію:

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2.$$

Небольшое количество катализатора даетъ возможность получить большое количество хлора. Хлоръ есть газъ зе-

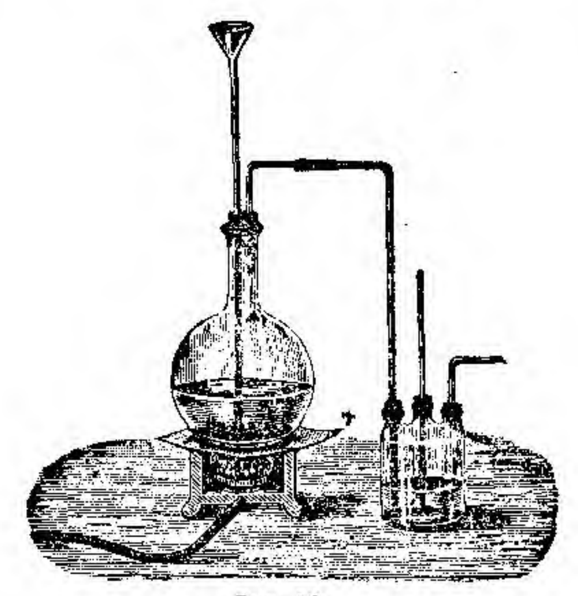


Рис. 18.

лено-желтоватаго цвѣта; вдыханіемъ его ничтожнаго количества вызывается сильный кашель и воспаленіе слизистыхъ оболочекъ. Въ водѣ хлоръ растворимъ; 1 часть объема воды растворяетъ около 2 объемовъ хлора; такая вода называется *хлорной водой.*

Хлоръ не горючій газъ, но многія тѣла могутъ горѣть въ атмосферѣ хлора; водородъ также способенъ горѣть въ хлорѣ, и продуктомъ его сгоранія бываетъ хлористый водородъ. На рис. (19) показанъ опытъ горѣнія водорода въ атмосферѣ хлора.

На рис. (20) представленъ опытъ обратнаго горѣнія: опытъ горѣнія хлора въ водородѣ.

Въ послѣднемъ случаѣ, мы наблюдаемъ горѣніе хлора въ атмосферѣ водорода, если у отверстія опрокинутаго цилиндра, наполненнаго водородомъ, зажженъ водородъ, и если тотчасъ же введена въ цилиндръ трубка, изъ которой выходитъ струя хлора; тогда хлоръ загорается отъ водороднаго пламени и горитъ внутри цилиндра. При горѣніи водорода въ хлорѣ и хлора въ водородѣ, получается всегда хлористый водородъ.

Хлоръ способенъ растворяться въ водѣ, и полученный растворъ называется хлорной водой. Необходимо, однако,

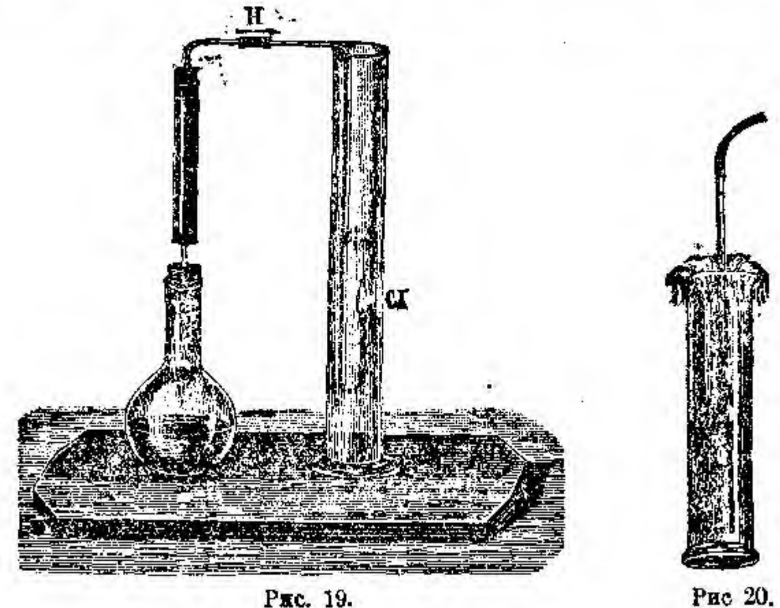



Рис. 19. Рис 20.

замѣтить что, при раствореніи хлора въ водѣ, происходитъ взаимодѣйствіе небольшой части хлора съ водой, при чемъ одинъ атомъ хлора замѣщаетъ одинъ атомъ водорода въ водѣ, образуя хлористую кислоту, а другой атомъ хлора съ другимъ атомомъ водорода даетъ хлористый водородъ:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + HCl.$$

Эта реакція быстро останавливается, потому что скоро начинается обратный процессъ, при взаимодѣйствіи хлорноватистой кислоты и хлористаго водорода.

Если хлорная вода будетъ подвергнута дѣйствію солнечнаго свѣта, то образовавшаяся хлорноватистая кислота раз-

лагается, выдѣляя кислородъ въ нововыдѣленномъ состояніи:

$$HClO = HCl + O.$$

Вслѣдствіе разложенія хлорноватистой кислоты, процессъ разложенія воды хлоромъ пойдетъ далѣе, при чемъ будетъ происходить образованіе новыхъ количествъ хлорноватистой кислоты, до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ вся хлористая кислота; въ концѣ этого процесса, въ растворѣ будетъ находиться только хлористый водородъ. Въ темнотѣ разложенія хлорноватистой кислоты не происходитъ, а потому хлорную воду сохраняютъ въ темнотѣ и въ стклянкахъ оранжеваго стекла.

Мы знаемъ уже, что кислородъ, выдѣляющійся въ рождающемся состояніи, разрушаетъ красящія вещества, убиваетъ міазмы и совершаетъ многіе *окислительные процессы*, которые не можетъ произвести обыкновенный кислородъ, а потому хлоръ, въ присутствіи воды, является сильнымъ окислителемъ и можетъ быть употребляемъ для бѣленія тканей и для дезинфекціи жилыхъ помѣщеній.

Многіе металлы, будучи введены въ атмосферу хлора, жадно соединяются съ нимъ, при чемъ выдѣляется такое количество тепла, что они загораются, напримѣръ, сурьма. Продуктами соединенія хлора съ металлами бываютъ хлористыя соли, т.-е. соли хлористаго водорода.

## Синтезъ хлористаго водорода.

Если, смѣшавъ равные объемы хлора и водорода, выставить смѣсь на солнечный свѣтъ или подвергнуть ее дѣйствію свѣта горящаго магнія, то произойдетъ сильный взрывъ, подобный взрыву гремучаго газа. Этотъ взрывъ является результатомъ быстраго соединенія хлора съ водородомъ и выдѣленія при этомъ большого количества тепла.

На разсѣянномъ свѣтѣ водородъ съ хлоромъ соединяются медленно, безъ всякаго взрыва.

Въ обоихъ случаяхъ, отъ соединенія одного объема хлора съ однимъ объемомъ водорода происходитъ хлористый водородъ, который занимаетъ тотъ же объемъ, какой занимала смѣсь этихъ объемовъ, т.-е. 2 объема; слѣдовательно, при образованіи хлористаго водорода, не происходитъ никакого

сжатія, въ чемъ легко убѣдиться изъ слѣдующаго опыта. Если взять трубку (рис. 21), закрытую съ обоихъ концовъ кранами и раздѣленную третьимъ краномъ на двѣ половины, и, наполнивъ одну половину ея водородомъ, а другую хлоромъ, выставить на разсѣянный свѣтъ, открывъ средній кранъ, то черезъ нѣкоторое время цвѣтъ хлора пропадетъ, и вся трубка будетъ наполнена хлористымъ водородомъ.

Если теперь эту трубку опустимъ въ ванну со ртутью, то увидимъ, что ртуть не входитъ въ трубку, и это указываетъ на отсутствіе какого-либо сжатія.

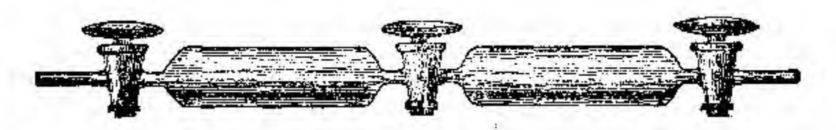


Рис. 21.

Зная объемы, въ которыхъ вступаютъ хлоръ и водородъ въ соединеніе для образованія хлористаго водорода, мы легко можемъ вычислить и ихъ вѣсовыя количества: въ самомъ дѣлѣ, умноживъ ихъ объемы на плотность газовъ, получимъ, что

1 вѣс. ч. H + 35,5 вѣс. част. Cl образуютъ 36,5 в. ч. HCl.

Если мы разсмотримъ разнообразныя реакціи, на которыя способенъ хлористый водородъ, то окажется, что наименьшее количество хлористаго водорода, которое вступаетъ въ соединеніе, будетъ 36,5 вѣсовыхъ частей.

*Наименьшее количество тѣла, способное вступать въ реакцію, называется молекулой въ химическомъ смыслѣ.* Для воды ($H_2O$) это количество есть 18 вѣсовыхъ частей, для хлористаго водорода (HCl) 36,5 вѣсовыхъ частей, для сѣрной кислоты ($H_2SO_4$) 98 вѣсовыхъ частей.

Понятіе о молекулѣ въ химіи устанавливается, слѣдовательно, не произвольно, а путемъ опыта.

*Наименьшее количество простого тѣла, входящее въ составъ молекулы называется атомомъ.*

Такъ, менѣе 35,5 вѣсовыхъ частей хлора не входитъ ни въ одно изъ извѣстныхъ веществъ, содержащихъ хлоръ, а потому атомъ хлора вѣситъ 35,5 вѣсовыхъ единицъ, при условіи, что *вѣсъ атома водорода принятъ за единицу.* У кисло-

рода вѣсъ атома равенъ 16-ти вѣсовымъ единицамъ, потому что менѣе этого количества кислорода не входитъ ни въ одно изъ кислородныхъ соединеній.

Итакъ, синтезъ хлористаго водорода показываетъ, что его молекула состоитъ изъ одного атома водорода и одного атома хлора и вѣситъ 36,5 вѣсовыхъ частей; формула, ее выражающая, будетъ HCl.

## Объемный законъ Гей-Люссака.

До сихъ поръ мы говорили только о вѣсовыхъ количествахъ, въ которыхъ тѣла вступаютъ въ соединеніе, и замѣтили, что эти вѣсовые количества подчиняются закону постоянства состава и закону кратныхъ отношеній; оба эти закона легко объясняются посредствомъ атомистической гипотезы.

Теперь разсмотримъ отношенія, въ которыхъ находятся объемы паровъ и газовъ простыхъ и сложныхъ тѣлъ, вступающихъ въ соединеніе, а также образующихся при химическихъ реакціяхъ.

Мы видѣли, что для образованія воды два объема водорода соединяются съ однимъ такимъ же объемомъ кислорода, при чемъ получается, какъ показываетъ опытъ, два такихъ объема водяного пара:

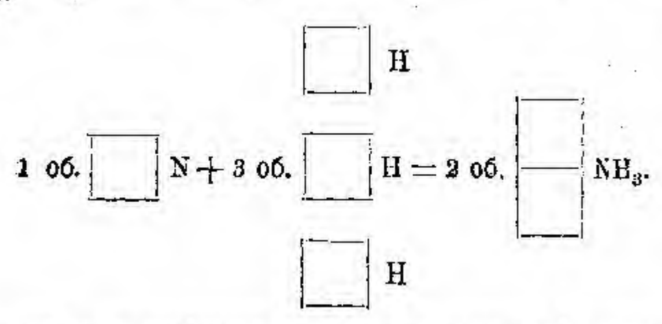
1 объемъ H
1 объемъ H + 1 об. O = 2 объема $H_2O$.

Итакъ, изъ трехъ равныхъ объемовъ взятыхъ газовъ получается только два такихъ объема водяного пара, т.-е. происходитъ сжатіе.

Одинъ объемъ водорода соединяется съ однимъ такимъ же объемомъ хлора, и получается два такихъ объема хлористаго водорода:

1 об. H + 1 об. Cl = 2 об. HCl.

Мы узнаемъ впослѣдствіи, что газъ этотъ, находящійся въ воздухѣ, соединяется съ водородомъ для образованія амміака $NH_3$, при чемъ на 1 объемъ азота приходится три такихъ же объема водорода, и въ результатѣ получается 2 такихъ объема амміака, т.-е. происходитъ также сжатіе объема:




Изъ этихъ примѣровъ видно, что отношеніе между объемами газовъ, вступающихъ въ соединеніе, а также отношеніе объема образующагося сложнаго тѣла, въ парообразномъ или газообразномъ состояніи, къ объемамъ газовъ соединяющихся очень просты.

Подобные примѣры привели французскаго химика Гей-Люссака въ началѣ прошлаго столѣтія къ открытію слѣдующаго закона:

Законъ Гей-Люссака. *Количества тѣлъ, вступающихъ въ химическое взаимодѣйствіе и образующихся при этомъ, занимаютъ при одинаковыхъ физическихъ условіяхъ въ газообразномъ или парообразномъ состояніи равные или кратные между собою объемы.*

Для образующихся при реакціяхъ сложныхъ тѣлъ, имѣющихъ, при обыкновенной температурѣ, газообразное состояніе, очень легко непосредственно измѣрить ихъ объемъ, какъ это можно сдѣлать для хлористаго водорода или амміака; для измѣренія объемовъ сложныхъ тѣлъ, которыя, при обыкновенныхъ условіяхъ, суть жидкости, приходится реакцію ихъ образованія вести при такой температурѣ, чтобы получаемое сложное тѣло находилось въ парообразномъ состояніи. Такъ, напримѣръ, чтобы убѣдиться на опытѣ, что, при образованіи воды, изъ 2-хъ равныхъ объемовъ водорода и одного такого же объема кислорода выходитъ только 2 такихъ объема водяного пара, надо производить опытъ при условіяхъ, высказанныхъ ниже.

Стеклянная трубка AB, имѣющая форму буквы U (рис. 22),

съ одного конца запаяна, а другой конецъ ея—открытый. Въ запаянномъ концѣ трубки находятся двѣ платиновыя проволоки, какъ въ эвдіометрѣ. Трубка наполняется ртутью, и въ нее вводится опредѣленный объемъ гремучаго газа, полученнаго при разложеніи воды электрическимъ токомъ и содержащаго въ трехъ объемахъ 2 равныхъ объема водорода и 1 такой же объемъ кислорода. Колѣно U-образной трубки, содержащей газъ, окружено другой стеклянной трубкой, болѣе широкой, и въ пространство между трубками впускаютъ паръ жидкости, точка кипѣнія которой лежитъ выше 100°; такою жидкостью можетъ служить амиловый спиртъ, точка кипѣнія котораго 132°. Въ колбѣ С кипитъ амиловый

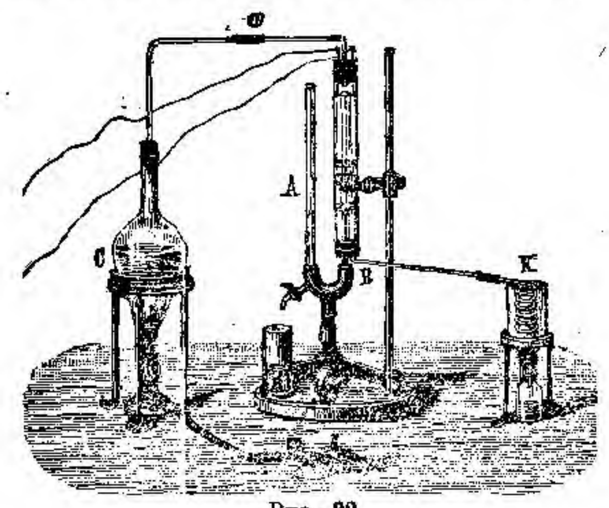


Рис. 22.

спиртъ, и его пары по стеклянной трубкѣ *a* попадаютъ въ пространство между стѣнками трубокъ, нагрѣваютъ въ U-образной трубкѣ гремучій газъ до 132° и сгущаются въ холодильникѣ К. Когда отъ нагрѣванія гремучій газъ расширится, отмѣчаютъ, какой объемъ занимаетъ гремучій газъ въ U-образной трубкѣ, предварительно приведя уровень въ обоихъ ея колѣнахъ къ одинаковой высотѣ; тогда газъ будетъ находиться при температурѣ 132° и атмосферномъ давленіи. Предположимъ, что расширившійся газъ занимаетъ 30 кубическихъ сантиметровъ; отмѣтивъ этотъ объемъ, прекращаютъ пропусканіе паровъ амиловаго спирта, выливаютъ немного ртути изъ открытаго колѣна и, заткнувъ его пробкой, производятъ замыканіемъ тока взрывъ, отчего должна полу-

читься вода, которая можетъ отчасти сгуститься, отчасти быть въ видѣ пара. Для точнаго измѣренія объема образовавшагося водяного пара снова пропускаютъ пары амиловаго спирта и, приведя ртуть въ обоихъ колѣнахъ трубки къ одному уровню, дѣлаютъ измѣреніе объема. Тогда объемъ водяного пара оказывается равнымъ 20 куб. сантиметрамъ, т.-е. двумъ третямъ объема взятой первоначально смѣси газовъ; слѣдовательно, объемный составъ долженъ быть выраженъ такимъ образомъ: два равныхъ объема водорода соединяются съ одимъ такимъ же объемомъ кислорода для образованія двухъ такихъ объемовъ водяного пара.

## Законъ Авогадро-Жерара.

Какъ законъ постоянства состава и законъ кратныхъ отношеній наводили на вопросъ, почему масса элемента присоединяется къ другому элементу всегда въ опредѣленныхъ простыхъ количественныхъ отношеніяхъ, такъ законъ Гей-Люссака, управляющій объемами газовъ сложныхъ тѣлъ, участвующихъ въ реакціи, неизбѣжно приводитъ къ вопросу: почему существуетъ такая простота въ объемныхъ отношеніяхъ реагирующихъ тѣлъ?

Наиболѣе простое разъясненіе этого вопроса мы находимъ въ той гипотезѣ, по которой наименьшія количества веществъ, вступающихъ въ химическія реакціи для образованія сложныхъ тѣлъ, занимаютъ въ парообразномъ состояніи *равные объемы*. А такъ какъ наименьшія количества тѣлъ, вступающія въ реакціи, мы назвали *молекулами*, то мы можемъ сказать, что *молекулы различныхъ газовъ и паровъ, при одинаковыхъ физическихъ условіяхъ, занимаютъ равные объемы.*

Эта гипотеза есть слѣдствіе извѣстнаго намъ уже закона Авогадро, который впервые предположилъ, что въ равныхъ обьемахъ газовъ, при одинаковыхъ физическихъ условіяхъ, находится одинаковое число молекулъ. Эта гипотеза, которую высказалъ Авогадро еще въ 1811 году, не сразу оказала услугу наукѣ въ дѣлѣ установленія правильныхъ понятій о молекулѣ и атомѣ; только въ сороковыхъ годахъ французскій химикъ Жераръ, на основаніи опытовъ, выяснилъ ея значеніе въ наукѣ и указалъ на тѣ важнѣйшія слѣдствія, которыя привели къ точному опредѣленію понятій объ атомѣ и молекулѣ химическихъ соединеній. По

этому нынѣ мы имѣемъ право гипотезу о равнообъемности молекулъ за вытекающія изъ нея слѣдствія, которыя подтверждаются опытомъ, считать закономъ химіи и назвать его, по именамъ обоихъ ученыхъ, закономъ Авогадро-Жерара. Если, по закону Авогадро-Жерара, всѣ молекулы равнообъемны, то стоитъ только опредѣлить вѣсъ какой-нибудь молекулы, и мы легко опредѣлимъ вѣса всѣхъ другихъ молекулъ.

Пусть M, $M_1$, $M_2$ и т. д. — вѣса молекулъ химическихъ соединеній, d, $d_1$, $d_2$ и т. д. — плотности этихъ молекулъ по отношенію къ водороду, а v, $v_1$, $v_2$ и т. д. — ихъ объемы въ парообразномъ состояніи; тогда мы можемъ написать:

$$M = vd\triangle, \ M_1 = v_1 d_1 \triangle, \ M_2 = v_2 d_2 \triangle, \text{ и т. д.}$$

гдѣ $\triangle$ — вѣсъ куб. единицы, содержащей 1 вѣс. ч. водорода.

Но такъ какъ объемы всѣхъ молекулъ мы принимаемъ равными:

$$v = v_1 = v_2 \text{ и т. д., а } \triangle = 1,$$

то имѣемъ:

$$\frac{M}{d} = \frac{M_1}{d_1} = \frac{M_2}{d_2} = \cdots = v,$$

гдѣ v есть нѣкоторая постоянная величина, выражающая объемъ, занимаемый молекулами, и зависящая отъ тѣхъ единицъ, которыя приняты для измѣренія величинъ M и d.

Вѣса молекулъ M, $M_1$, $M_2$ и т. д. равны суммѣ вѣсовъ атомовъ, составляющихъ молекулы. А такъ какъ подъ атомнымъ вѣсомъ мы разумѣемъ число, которое показываетъ, во сколько разъ атомъ даннаго тѣла тяжеле принятаго за 1 атома водорода, то молекулярный вѣсъ выразится числомъ, показывающимъ, во сколько разъ молекула даннаго тѣла тяжеле атома водорода; при измѣреніи плотностей паровъ, за единицу принимаютъ плотность водорода.

Для нахожденія постоянной величины v достаточно знать только вѣсъ молекулы какого-нибудь соединенія и плотность его пара. На основаніи опытовъ, мы можемъ принять, что наименьшее количество хлористаго водорода HCl, которое способно вступать въ реакціи, есть 36,4 вѣс. части, и это количество хлористаго водорода мы назвали его моле-

кулой; плотность пара хлористаго водорода по отношенію къ водороду опредѣлена изъ опыта числомъ 18,2; поэтому

$$V = \frac{36,4}{18,2} = 2,$$

откуда видимъ, что постоянная величина v равняется 2, и мы можемъ написать равенство:

$$M = 2d,$$

которое представляетъ важнѣйшее слѣдствіе закона Авогадро-Жерара; оно должно быть прочтено такъ:

*Вѣсъ молекулы какого-нибудь соединенія равенъ удвоенной плотности его пара, если послѣдняя отнесена къ водороду.*

Если мы беремъ плотность по отношенію къ воздуху, то мы должны умножить ее на 14,44, потому что водородъ легче воздуха въ 14,44 раза; тогда получимъ:

$$M = 2.d_1 \times 14,44,$$

гдѣ $d_1$ есть плотность по отношенію къ воздуху.

Теперь ясно видно, какое важное слѣдствіе вытекаетъ изъ закона Авогадро-Жерара: *зная плотность пара какого-нибудь вещества, мы легко можемъ опредѣлить вѣсъ молекулы, или, какъ говорятъ, молекулярный вѣсъ этого вещества*, и обратно: зная молекулярный вѣсъ тѣла, мы можемъ легко опредѣлить его плотность.

Такъ, напримѣръ, если мы знаемъ, что вѣсъ молекулы воды есть 18, то плотность ея пара будетъ $\frac{18}{2}$, т.-е. 9,—число, которое, въ предѣлахъ погрѣшности, дается опытомъ непосредственнаго опредѣленія плотности водяного пара.

Знаніе вѣсовъ молекулъ въ высшей степени важно для того, чтобы правильно писать химическія формулы. Заслуга Жерара и заключается въ томъ, что онъ первый далъ въ своемъ законѣ критерій для провѣрки химическихъ формулъ, *которыми обозначаются молекулы химическихъ соединеній*, и которыя поэтому называются молекулярными. Химія со временъ Жерара называется *молекулярной*.

Мы покажемъ на примѣрѣ, какое значеніе имѣетъ законъ Жерара для установленія правильной молекулярной формулы тѣла.

Анализъ воды показалъ намъ, что она состоитъ изъ 88,88%O и 11,12%H. Чтобы отъ процентнаго содержанія

перейти къ формулѣ, надо раздѣлить процентное содержаніе каждаго тѣла на вѣсъ его атома и полученное число поставить указателемъ у химическаго знака.

Для воды поэтому имѣемъ:

$$H^{\frac{11,12}{1}}O^{\frac{88,88}{16}};\ H^{11,12}\ O^{5,555}$$

Если сдѣлаемъ сокращеніе (здѣсь общій множитель — число 11,11), то получимъ слѣдующую формулу для воды:

$$H_2O.$$

Спрашивается: единственная ли это формула для воды, которая удовлетворяетъ показанному выше процентному содержанію, или нѣтъ? Легко убѣдиться, что формулы $H_2O$, $H_4O_2$, $H_6O_3$ и т. д. всѣ удовлетворяютъ процентному содержанію 88,88°/₀ и 11,12°/₀H.

Мы можемъ выбрать настоящую формулу для воды только тогда, когда будемъ знать вѣсъ молекулы воды, для чего надо обратиться къ выведенному нами слѣдствію изъ закона Жерара. Вѣсъ молекулы мы узнаемъ, когда опредѣлимъ плотность пара и умножимъ ее на 2. Для воды плотность ея пара по отношенію къ водороду есть 9, а потому вѣсъ молекулы воды 18, и, слѣдовательно, истинная молекулярная формула воды есть $H_2O$.

Для простыхъ тѣлъ законъ Жерара также позволяетъ опредѣлять вѣсъ ихъ молекулъ и узнавать, изъ сколькихъ атомовъ состоитъ каждая изъ нихъ. Для водорода, у котораго плотность есть единица, молекулярный вѣсъ, по формулѣ

$$M = 2d,$$

равняется 2, и, слѣдовательно, въ молекулу водорода входитъ два атома; *молекулярная формула водорода* $H_2$.

Для хлора плотность 35,5, а молекулярный вѣсъ M=2.35,5= =71 вѣс. части; такъ какъ атомъ хлора вѣситъ 35,5 вѣс. частей, то число атомовъ въ молекулѣ хлора есть 2, и молекулярная формула хлора $Cl_2$.

Для кислорода, у котораго плотность есть 16, молекулярная формула $O_2$; для озона, у котораго плотность 24, молекулярная формула $O_3$.

Такимъ образомъ, мы видимъ, что молекулы простыхъ тѣлъ составлены изъ нѣсколькихъ атомовъ (мы увидимъ впослѣдствіи, что у нѣкоторыхъ тѣлъ, напр., у ртути, моле-

жула состоитъ только изъ одного атома), и что число этихъ атомовъ легко опредѣляется и по закону Жерара. Подтвержденiемъ того, что простыя тѣла имѣютъ молекулы, служитъ тотъ фактъ, что газъ кислородъ, находящiйся въ газометрѣ, не обладаетъ такой способностью окислять, какъ кислородъ, который является въ нововыдѣленномъ состоянiи (in statu nascendi). Можно предполагать, что этотъ послѣднiй еще состоитъ изъ атомовъ; но кислородъ, находящiйся въ газометрѣ, уже составленъ изъ молекулъ.

Законъ Авогадро-Жерара оказалъ большую услугу наукѣ, потому что установилъ правильное понятiе о молекулѣ и атомѣ и далъ возможность опредѣлять молекулярные вѣса соединенiй и повѣрять атомные вѣса элементовъ. Если бы атомный вѣсъ какого-нибудь элемента былъ опредѣленъ невѣрно, то это отразилось бы на величинѣ молекулъ какого-нибудь соединенiя этого элемента, что и послужило бы признакомъ неправильнаго опредѣленiя даннаго атомнаго вѣса.

Въ формулѣ M=2d оказались тѣсно связанными между собою вѣсъ химической молекулы и физическое свойство тѣлъ — плотность пара; иначе говоря, плотность пара перестала быть эмпирической величиной, а прiобрѣла рацiональный характеръ, и можетъ быть вычисляема по молекулярному вѣсу соединенiя.

Кромѣ того, если мы будемъ помнить, что молекула *водорода, выраженная въ граммахъ*, т.-е. 2 грамма водорода (молекула водорода состоитъ изъ двухъ атомовъ) занимаетъ объемъ 22,3 литра при 0° и 760 мм. давленiя, то мы легко можемъ переходить отъ формулъ различныхъ тѣлъ къ вѣсамъ единицъ объемовъ ихъ газовъ и паровъ, потому что и всѣ *другiя молекулы паровъ, выраженныя въ граммахъ, занимаютъ*, при 0° и 760 мм. давл., *тотъ же объемъ*, какъ и 2 грамма водорода, т.-е. 22,3; литра.

Такъ, напримѣръ, молекула хлора $Cl_2$, выраженная въ граммахъ, имѣетъ вѣсъ 71 граммъ и занимаетъ такой же объемъ, какъ и два грамма водорода, т.-е. 22,3; слѣдовательно, 1 граммъ хлора занимаетъ объемъ: $\frac{22,3}{71}$=0,314 литра; литръ хлора вѣситъ: $\frac{71}{22,3}$ = 3,18 грамма. Молекула углекислаго газа $CO_2$ имѣетъ молекулярный вѣсъ 44 (C=12, O=16); 44 грамма $CO_2$, при 0° и 760 мм. давленiя, занимаютъ объемъ 22,3 литра; слѣдовательно, литръ $CO_2$ вѣситъ 1,97 грамма.

## Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по пониженію температуры замерзанія растворовъ.

Для химическихъ соединеній, которыя безъ разложенія обращаются въ паръ, легко, по закону Авогадро-Жерара, можетъ быть опредѣленъ молекулярный вѣсъ, знаніе котораго необходимо для правильнаго написанія химической формулы. Но есть много такихъ соединеній, которыя при обращеніи въ паръ разлагаются, и у которыхъ поэтому не можетъ быть опредѣлена ихъ плотность пара, вслѣдствіе чего мы не можемъ вычислить и ихъ молекулярный вѣсъ. Въ такихъ случаяхъ приходится обращаться къ другимъ методамъ, позволяющимъ опредѣлить молекулярный вѣсъ даннаго химическаго соединенія. Мы опишемъ здѣсь опредѣленіе молекулярнаго вѣса по пониженію температуры замерзанія растворовъ.

Явленіе пониженія температуры замерзанія (вообще—затвердѣванія) всѣхъ жидкостей, при раствореніи въ нихъ какихъ-нибудь постороннихъ веществъ, было извѣстно уже давно, но особенное значеніе оно получило только послѣ того, какъ французскій ученый Рауль (1882 г.) показалъ, что въ примѣненіи къ растворамъ индифферентныхъ органическихъ соединеній явленіе это подчиняется очень простому закону, который формулируется такъ: *эквимолекулярные растворы, т.-е. такіе, въ которыхъ содержатся вѣсовыя количества растворенныхъ веществъ, пропорціональныя ихъ молекулярнымъ вѣсамъ, замерзаютъ при одинаковой температурѣ.*

Такимъ образомъ, пониженіе температуры замерзанія растворовъ какого-нибудь вещества не зависитъ отъ его природы и должно быть пропорціонально числу его химическихъ молекулъ, приходящихся на единицу вѣса растворителя.

Если обозначить буквою $\triangle$ пониженіе температуры замерзанія раствора (разность между t замерзанія чистаго растворителя и t замерзанія раствора), когда въ G граммахъ растворителя находится n молекулъ какого-нибудь вещества, то, независимо отъ природы этого послѣдняго, по опытамъ Рауля, установлена такая зависимость:

$$\triangle = r\frac{n}{G},$$

гдѣ r постоянный и характерный для каждаго растворителя коэффиціентъ (константа), величина котораго можетъ быть легко установлена рядомъ опытовъ замораживанія растворовъ какого-нибудь вещества, молекулярный вѣсъ котораго хорошо извѣстенъ, по формулѣ

$$r = \frac{G\Delta}{n}.$$

Значеніе его для нѣкоторыхъ растворителей таково:

| | |
|---|---|
| вода . . . . . . | 1890 |
| уксусная кислота | 3880 |
| бензолъ . . . . . | 4900 |

Пусть теперь g граммовъ какого-нибудь вещества, молекулярный вѣсъ котораго m неизвѣстенъ, растворенъ въ G грамм растворителя, и найдено пониженіе температуры замерзанія раствора $\Delta$. Подставляя въ формулу Рауля вмѣсто n равную ему величину $\frac{g}{m}$, получимъ:

$\Delta = r\frac{g}{mG}$, откуда молекулярный вѣсъ $m = \frac{rg}{G\Delta}$.

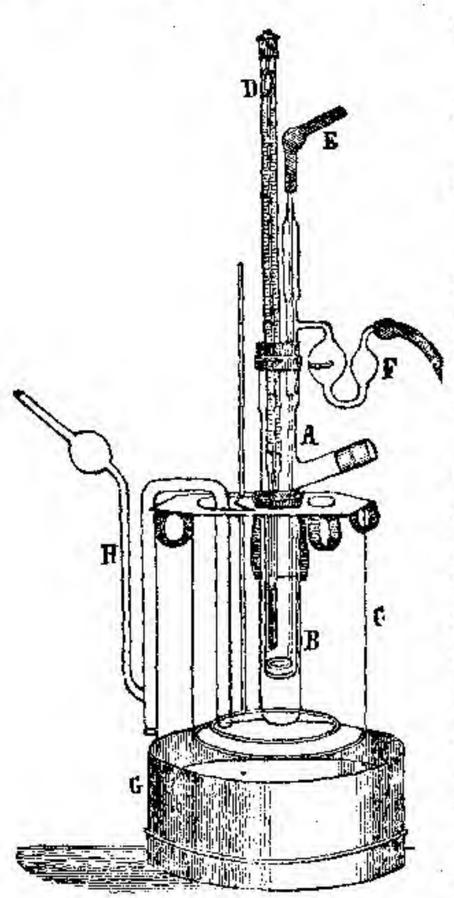


Рис. 23.

Этой-то формулой и можно воспользоваться для опредѣленія молекулярнаго вѣса по пониженію температуры замерзанія растворовъ.

Для практическаго осуществленія этого способа примѣняется обыкновенно приборъ Бекмана (рис. 23). Въ широкій стеклянный цилиндръ A наливается опредѣленное вѣсовое количество растворителя, и затѣмъ онъ вставляется въ другой цилиндръ B, погруженный въ охладительную смѣсь. Помѣшивая жидкость все время особой мѣшалкой, отмѣчають температуру замерзанія чистаго растворителя

(появленіе въ жидкости твердыхъ застывшихъ частичекъ) посредствомъ чувствительнаго термометра, дающаго показанія до $0^0,_{10}$С. Затѣмъ цилиндръ А вынимаютъ изъ прибора, даютъ немного нагрѣться, до полнаго растворенія кристалликовъ замерзшаго растворителя, и, внеся черезъ боковую трубочку опредѣленную навѣску испытуемаго вещества, опредѣляютъ новую температуру замерзанія раствора. Молекулярный вѣсъ вычисляется по приведенной выше формулѣ для m.

## Кислородныя соединенія хлора.

Хлоръ образуетъ съ водородомъ одно соединеніе HCl и въ этомъ случаѣ оказывается элементомъ одновалентнымъ; но съ кислородомъ хлоръ можетъ образовать нѣсколько соединеній, и, слѣдовательно, его валентность есть величина перемѣнная. Вообще, валентность элемента измѣнчива, и для каждаго элемента она достигаетъ извѣстнаго максимума.

Такъ, для хлора максимальная валентность по отношенію къ кислороду достигаетъ 7. Если взять сумму валентностей по отношенію къ водороду и къ кислороду, то мы получимъ $1 + 7 = 8$, число, съ которымъ намъ придется нѣсколько разъ встрѣтиться.

Кислородныя соединенія хлора суть ангидриды, соотвѣтственныя кислоты которыхъ легко напишутся, если къ молекулѣ хлористаго водорода прибавлять послѣдовательно по одному атому кислорода:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Хлористый водор. | $HCl$ | | Ангидриды. |
| Хлорноватистая к. | $HClO$ . . | $2HClO - H_2O = Cl_2O$ | оватистый |
| Хлористая . . . | $HClO_2$ . . | $2HClO_2 - H_2O = Cl_2O_3$ | истый |
| Хлорноватая . . | $HClO_3$ . . | $2HClO_3 - H_2O = Cl_2O_5$ | оватый |
| Хлорная . . . . | $HClO_4$ . . | $2HClO_4 - H_2O = Cl_2O_7$ | ный |

Черезъ вычитаніе молекулы воды изъ двухъ молекулъ кислотъ получатся соотвѣтственные ангидриды, показывающіе, что валентность хлора возрастаетъ отъ 1 до 7; эти ангидриды, за исключеніемъ перваго $Cl_2O$, неизвѣстны. Прямо кислородъ съ хлоромъ не соединяются; всѣ соединенія хлора съ кислородомъ получаются съ затратою тепла и потому являются соединеніями эндотермическими и непрочными; наибольшей прочностью обладаетъ кислота, которая

содержитъ наибольшее количество кислорода, т. е. хлорная кислота.

Мы разсмотримъ изъ упомянутыхъ кислотъ только хлорноватистую и хлорноватую, потому что ихъ соли имѣютъ большое примѣненіе въ промышленности.

## Хлорноватистая кислота и ея соли.

Чтобы получить хлорноватистый ангидридъ, надо взять окись ртути и подѣйствовать на нее хлоромъ:

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O.$$

Тепло, необходимое для образованія хлорноватистаго ангидрида, получается при образованіи соли хлорной ртути. Получающійся хлорноватистый ангидридъ представляетъ собою желтый газъ, сильно дѣйствующій на слизистыя оболочки и дыхательные органы и легко сгущающійся въ жидкость кровяного цвѣта.

Если эту реакцію вести съ водой, то мы получимъ въ водномъ растворѣ хлорноватистую кислоту. Для этого въ окись ртути, разболтанную въ водѣ, пропускаютъ хлоръ до тѣхъ поръ, пока эта окись не исчезнетъ, и затѣмъ полученную жидкость подвергаютъ перегонкѣ, при чемъ вмѣстѣ съ водой переходитъ и хлорноватистая кислота. Хлорноватистая кислота, извѣстная только въ слабыхъ растворахъ, есть слабая кислота, представляющая собою вещество, очень непрочное и дѣйствующее окислительнымъ образомъ; ея разложеніе можетъ быть выражено уравненіемъ:

$$2ClOH = 2HCl + 2O.$$

Выдѣляющійся кислородъ является in statu nascendi и потому способенъ обезцвѣчивать краски, выдѣлять іодъ изъ іодистаго калія и т. д.

Способность бѣлить принадлежитъ также и солямъ хлорноватистой кислоты, за что послѣднія названы бѣлильными солями [1]).

Для полученія солей хлорноватистой кислоты пропускаютъ на холоду хлоръ въ растворѣ ѣдкой щелочи, при чемъ

[1]) Бѣлящая способность солей объясняется ихъ непрочностью; даже слабая угольная кислота способна выдѣлять изъ хлорноватистыхъ солей хлорноватистую кислоту

вмѣстѣ съ хлорноватистой солью получается и хлористая соль:

$$2KHO + Cl_2 = KClO + KCl + H_2O.$$

Для того, чтобы понять, почему, при дѣйствіи хлора на водный растворъ ѣдкаго кали, происходитъ образованіе солей хлорноватистой и хлористоводородной кислотъ, необходимо обратить вниманіе на то, какимъ образомъ хлоръ разлагаетъ воду (объ этомъ было говорено ранѣе). Дѣйствіе хлора на воду выражается уравненіемъ:

$$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl,$$

а потому въ присутствіи щелочи образующіяся кислоты дадутъ обѣ указанныя соли.

Точно такъ же, если на холоду дѣйствовать хлоромъ на гашеную известь,

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = \underline{|Ca(OCl)_2 + CaCl_2|} + 2H_2O$$

то мы получимъ смѣсь солей хлорноватистокислаго кальція и хлористаго кальція. Въ промышленности эту смѣсь называютъ *бѣлильной известью*, потому что она сама, а въ особенности въ присутствіи кислотъ, дѣйствуетъ бѣлящимъ образомъ на ткани, подобно хлору, передъ которымъ она, какъ тѣло твердое, выигрываетъ въ удобствѣ обращенія.

Въ Россіи имѣется на рѣкѣ Камѣ большой заводъ бѣлильной извести, принадлежащій г. Ушкову и приготовляющій эту соль въ большихъ количествахъ для нуждъ русской промышленности.

## Соли хлорноватой кислоты ($HClO_3$).

Мы видѣли, что если пропускать на холоду хлоръ въ растворъ щелочи, то получаются соли хлорноватистой кислоты. Но если ту же самую реакцію вести при нагрѣваніи, то получается соль хлорноватой кислоты. Это объясняется тѣмъ, что соли хлорноватистой кислоты при нагрѣваніи распадаются на болѣе прочную соль хлорноватой кислоты и соль хлористоводородной кислоты; напримѣръ:

$$3KClO = KClO_3 + 2KCl.$$

Поэтому если въ растворъ ѣдкаго кали мы будемъ пропускать хлоръ при нагрѣваніи, то будетъ получаться каліевая соль хлорноватой кислоты:

$$6KHO + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$$

Получающаяся соль $KClO_3$ называется *бертоллетовой солью*. Она легко можетъ быть отдѣлена отъ сопровождающей ее соли хлористаго калія, потому что она гораздо лучше растворима въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной, а коэффиціентъ растворимости хлористаго калія съ температурой не измѣняется.

Изъ бертоллетовой соли можно получить и самоё хлорноватую кислоту, вытѣсняя ее изъ раствора этой соли другой кислотой; она можетъ быть получена только въ водныхъ растворахъ (40%), отличается своей непрочностью и разлагается при слабомъ нагрѣваніи.

Бертоллетовая соль богата кислородомъ, и потому она употребляется въ лабораторіяхъ для добыванія кислорода. Брошенная на горящій уголь, она даетъ вспышку; смѣшанная съ сѣрой, она сожигаетъ послѣднюю даже при ударѣ, производя при этомъ взрывъ; эти эффекты объясняются большимъ количествомъ содержащагося въ ней кислорода и легкостью, съ какой онъ изъ нея выдѣляется. Бертоллетовая соль употребляется для приготовленія ударныхъ составовъ, а также фосфорныхъ спичекъ.

При осторожномъ нагрѣваніи, бертоллетовая соль можетъ выдѣлить изъ молекулы только два атома кислорода и тогда переходитъ въ соль, соотвѣтствующую хлорной кислотѣ $HClO_4$, наиболѣе прочной изъ кислородныхъ кислотъ хлора:

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Изъ каліевой соли хлорной кислоты, которая болѣе постоянна, чѣмъ бертоллетовая соль, можно по общему способу, т.-е. дѣйствіемъ кислоты, напр., сѣрной, получить самоё хлорную кислоту.

## Фторъ ($F = 19$, $F_2 = 38$).

Группа галоидовъ начинается съ элемента фтора, которому присущъ самый малый атомный вѣсъ (19); за фторомъ, по величинѣ атомнаго вѣса, слѣдуетъ хлоръ (35,5), бромъ (80) и іодъ (127).

Мы видѣли, что хлоръ есть газъ, обладающій большой химической энергіей и способный вступать въ соединеніе со многими другими элементами. О фторѣ, у котораго атом-

ный вѣсъ меньше, чѣмъ у хлора, мы можемъ напередъ сдѣлать вѣроятныя предположенія относительно его свойствъ: онъ долженъ быть газомъ, труднѣе сгущаемымъ въ жидкость, чѣмъ хлоръ; онъ долженъ обладать большимъ запасомъ энергіи, потому что, съ уменьшеніемъ атомнаго вѣса, химическая энергія у галоидовъ, какъ увидимъ впослѣдствіи, возрастаетъ, и, наконецъ, мы можемъ предположить, что если бы и были у фтора кислородныя соединенія, то они отличались бы большимъ непостоянствомъ, такъ какъ, съ уменьшеніемъ атомнаго вѣса, прочность кислородныхъ соединеній у галоидовъ, какъ выяснится далѣе, уменьшается.

Такія предположенія относительно свойствъ фтора долго существовали въ наукѣ, пока самъ фторъ не былъ полученъ. Только въ 1886 году французскому ученому Муассану удалось добыть свободный фторъ. Тогда, какъ нельзя лучше, подтвердились всѣ предположенія относительно физическихъ и химическихъ свойствъ фтора. Онъ представляетъ собою блѣднозеленый газъ, обладающій громаднымъ запасомъ энергіи и разлагающій, при обыкновенной температурѣ, воду, каковую разлагаетъ и хлоръ, но только медленно, при участіи солнечнаго свѣта; фторъ не соединяется съ кислородомъ, и попытка получить кислородныя соединенія фтора при низкихъ температурахъ ($-191^0$ есть т. кипѣнія жидкаго воздуха) не увѣнчалась успѣхомъ.

Съ водородомъ фторъ образуетъ фтористый водородъ $HF$, имѣющій такую же формулу, какъ и хлористый водородъ.

Для полученія фтористаго водорода прибѣгаютъ къ общему пріему, служащему для добыванія кислотъ. Берутъ наиболѣе распространенную соль фтористоводородной кислоты и разлагаютъ ее сѣрной кислотой.

Наиболѣе распространенное соединеніе фтора есть фтористый кальцій $CaF_2$, который встрѣчается довольно часто въ видѣ безцвѣтныхъ или окрашенныхъ въ различные цвѣта кристалловъ-кубовъ. Его называютъ плавиковымъ шпатомъ, потому что употребляютъ въ металлургическихъ процессахъ, чтобы сдѣлать руду плавкою.

Крѣпкая сѣрная кислота при нагрѣваніи выдѣляетъ изъ фтористаго кальція фтористый водородъ, называемый также плавиковой кислотой:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

Фтористый водородъ легко сгущается въ жидкость съ т. к. 19°, и эта жидкость дымитъ въ воздухѣ, потому что соединяется съ водяными парами.

Плавиковая кислота, подобно хлористому водороду, жадно соединяется съ водой; она очень ядовита и производитъ сильные обжоги на кожѣ; она разлагаетъ стекло, которое состоитъ изъ кремнеземистыхъ соединеній, и на этомъ основано примѣненіе ея къ гравированію на стеклѣ. Если покрыть стеклянную пластинку тонкимъ слоемъ воска, прочертить на

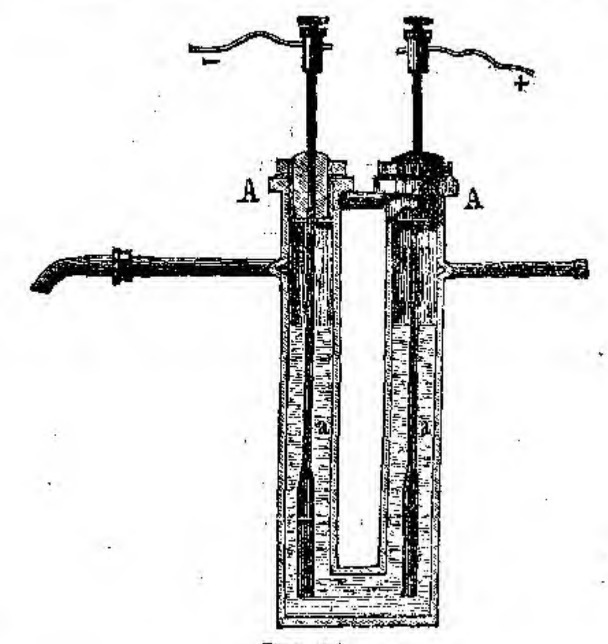



Рис. 24.

послѣднемъ острой иглой какой-нибудь рисунокъ и подвергнуть такую стеклянную пластинку дѣйствію паровъ фтористоводородной кислоты, то мы получимъ слѣдующее: тѣ мѣста, гдѣ было обнажено стекло, вытравляются парами кислоты и дѣлаются матовыми, а защищенныя воскомъ мѣста остаются нетронутыми.

Вслѣдствіе такого дѣйствія плавиковой кислоты на стекло, ее нельзя сохранять въ стеклянной посудѣ и добывать въ стеклянныхъ ретортахъ; обыкновенно ее хранятъ въ свинцовыхъ, платиновыхъ или гуттаперчевыхъ сосудахъ, а добываютъ въ свинцовыхъ и платиновыхъ ретортахъ.

Муассанъ получилъ фторъ изъ жидкой фтористоводородной кислоты, разложивъ ее сильнымъ гальваническимъ токомъ. На рис. (24) показанъ приборъ, которымъ пользовался Муассанъ для полученія фтора. Въ U-образную платиновую трубку, закрытую пробками AA изъ плавиковаго шпата, вставлялись два платиновыхъ электрода *aa*; въ трубку наливался жидкій фтористый водородъ и подвергался сильному току отъ 25 большихъ элементовъ Бунзена. Тогда на отрицательномъ электродѣ появлялся водородъ, а на положительномъ—фторъ.

Фторъ разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ, при чемъ образуется фтористый водородъ, а кислородъ выдѣляется въ видѣ озона; фторъ соединяется съ водородомъ со взрывомъ; на всѣ металлы, за исключеніемъ золота и платины, онъ дѣйствуетъ энергично; при дѣйствіи на хлористые металлы, напримѣръ, хлористый натрій, онъ вытѣсняетъ хлоръ, а самъ соединяется съ металломъ натріемъ:

$$2NaCl + F_2' = Cl_2 + 2NaF.$$

## Бромъ ($Br = 80$, $Br_2 = 160$).

Слѣдующій за хлоромъ галоидъ есть бромъ.

Прежде чѣмъ мы приступимъ къ описанію свойствъ брома, обратимъ вниманіе на очень важную сторону дѣла, а именно: сопоставимъ измѣненіе свойствъ галоидовъ съ измѣненіемъ величины ихъ атомныхъ вѣсовъ.

Опыты показали, что химическая энергія у галоидовъ, по мѣрѣ увеличенія атомнаго вѣса, убываетъ; поэтому въ бромѣ, а еще болѣе въ іодѣ, мы должны ожидать меньшей способности къ соединенію съ другими элементами, чѣмъ у фтора и хлора; наиболѣе энергично соединяется съ водородомъ фторъ; хлоръ съ водородомъ можетъ дать взрывъ только при участіи солнечнаго свѣта; бромъ уже не такъ легко соединяется съ водородомъ, а іодъ для соединенія съ водородомъ требуетъ участія энергіи извнѣ.

Фтористый водородъ—самое прочное соединеніе, хлористый водородъ менѣе проченъ, а бромистый и, въ особенности, іодистый водородъ—тѣла совсѣмъ непрочныя. Поэтому фторомъ вытѣсняется хлоръ изъ его хлористыхъ солей; хлоромъ вытѣсняются бромъ и іодъ изъ ихъ солей, а бро-

момъ вытѣсняется только іодъ изъ его соединеній съ металлами.

Совершенно иначе обстоитъ дѣло съ кислородными соединеніями галоидовъ. (Формулы кислородныхъ соединеній всѣхъ галоидовъ такія же, какъ и у хлора). Самыя прочныя кислородныя соединенія принадлежатъ іоду, потомъ брому и, наконецъ, хлору; *слѣдовательно, въ этихъ кислородныхъ соединеніяхъ галоидомъ съ высшимъ атомнымъ вѣсомъ вытѣсняется галоидъ съ низшимъ атомнымъ вѣсомъ, въ противоположность водороднымъ соединеніямъ галоидовъ, гдѣ галоидомъ съ низшимъ атомнымъ вѣсомъ вытѣсняется галоидъ съ высшимъ атомнымъ вѣсомъ.*

Фторъ разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ, хлоръ—на солнечномъ свѣту, бромъ почти не разлагаетъ воды, а іодъ вовсе не дѣйствуетъ на воду.

Итакъ, измѣненіе физическихъ свойствъ галоидовъ строго слѣдуетъ измѣненію атомныхъ вѣсовъ; то же самое мы можемъ видѣть и въ измѣненіи физическихъ свойствъ галоидовъ и ихъ соединеній; такъ, фторъ и хлоръ—газы, бромъ—жидкость, а іодъ—твердое тѣло.

Бромъ находится въ природѣ большею частію въ видѣ бромистаго натрія; вмѣстѣ съ хлористымъ натріемъ, но въ гораздо меньшемъ количествѣ, онъ находится въ морской водѣ. Послѣ выкристаллизованія поваренной соли изъ морской воды, остающаяся жидкость, называемая маточнымъ растворомъ [1]), содержитъ въ себѣ соли магнія и бромистый натрій въ растворѣ.

Если въ такой растворъ пропустить хлоръ, то онъ вытѣснитъ изъ бромистаго натрія бромъ, который окраситъ растворъ въ оранжевый цвѣтъ:

$$2NaBr + Cl_2 = Br_2 + 2NaCl.$$

Если этотъ растворъ нагрѣть, то бромъ обратится въ краснобурые пары, которые при охлажденіи сгущаются въ краснобурую жидкость съ непріятнымъ и вреднымъ для дыхательныхъ органовъ запахомъ. Бромъ кипитъ при температурѣ около 60°, и онъ въ три раза тяжелѣе воды; въ водѣ онъ способенъ растворяться немного лучше, чѣмъ хлоръ.

[1]) При кристаллизаціи какой-нибудь соли, послѣ выдѣленія ея главной массы, всегда остается растворъ, который называется маточнымъ.

Бромъ съ водородомъ образуетъ бромистый водородъ $HBr$, который имѣетъ всѣ свойства энергичной кислоты, способной образовать соли различныхъ металловъ, называемыя бромистыми металлами; такъ, напримѣръ: $NaBr$, $CaBr_2$, $AlBr_3$.

Бромистый водородъ, подобно хлористому водороду, легко растворяется въ водѣ, образуя бромистоводородную кислоту, которая имѣетъ всѣ свойства соляной кислоты. Сродство брома къ водороду менѣе, чѣмъ у хлора, и потому, подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта, бромъ и водородъ между собою не соединяются; бромъ соединяется съ водородомъ или

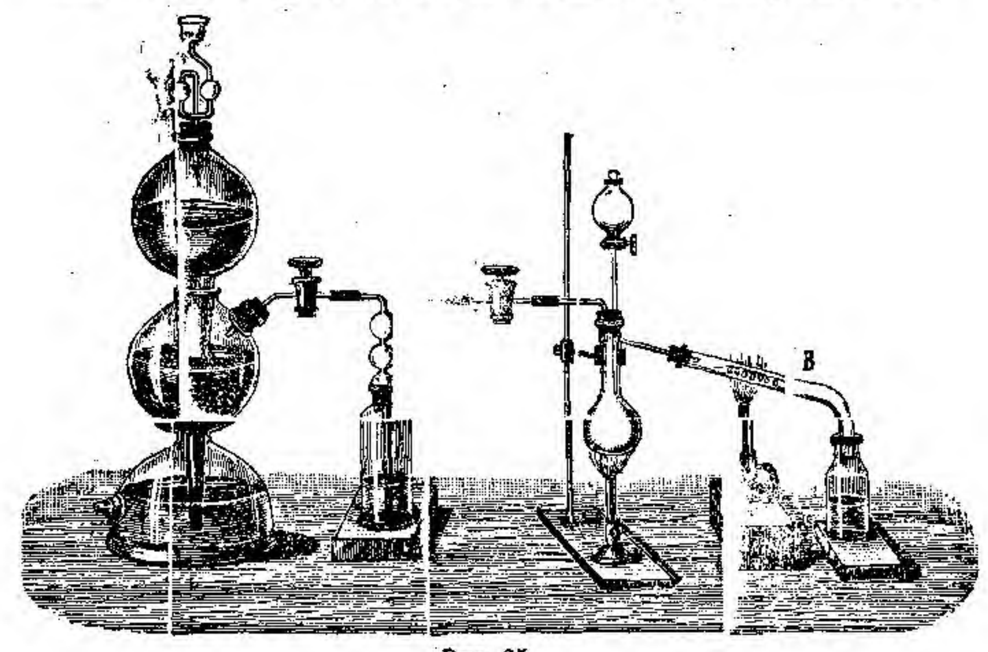



Рис. 25.

при нагрѣваніи или въ присутствіи губчатой *платины*, а также и накаленной платиновой спирали. Если пропустить струю водорода черезъ колбу A (рис. 25), въ которой находится нагрѣтый бромъ, и смѣсь газовъ заставить проходить по трубкѣ B, въ которой помѣщена слегка накаленная платиновая спираль, то бромъ съ водородомъ соединятся и образуютъ бромистый водородъ, который легко можетъ быть узнанъ, потому что, соединяясь съ парами воды, дымитъ на воздухѣ.

Въ лабораторіяхъ часто прибѣгаютъ для добыванія бромистаго водорода къ другому способу, который описанъ ниже, гдѣ говорится о добываніи іодистаго водорода.

Кислородныя соединенія брома и отвѣчающія имъ соли вполнѣ сходны съ такими же соединеніями хлора и могутъ быть получаемы по тѣмъ же способамъ, которые указаны въ статьѣ о хлорѣ.

## ІОДЪ ($J = 127$, $J_2 = 254$).

Іодъ получается изъ золы морскихъ водорослей, которая содержитъ, кромѣ другихъ солей (хлористаго натрія, соды и др.), іодистый натрій. Впервые іодъ и былъ открытъ въ золѣ морскихъ водорослей. Для добыванія іода золу обрабатываютъ водой, полученный растворъ сгущаютъ и изъ него даютъ выкристаллизоваться содѣ и поваренной соли; въ оставшійся маточный растворъ, содержащій въ себѣ іодистый натрій, пропускаютъ хлоръ, и тогда іодъ, плохо растворимый въ водѣ, выпадаетъ изъ раствора въ видѣ чернаго осадка. Для очищенія іодъ подвергаютъ возгонкѣ, т.-е. нагрѣваютъ его въ закрытомъ сосудѣ, при чемъ іодъ обращается въ пары фіолетоваго цвѣта, которые, охлаждаясь на холодныхъ стѣнкахъ сосуда, прямо обращаются въ кристаллы темносѣраго цвѣта съ металлическимъ блескомъ.

Іодъ есть твердое тѣло съ удѣльнымъ вѣсомъ около 5; въ водѣ іодъ плохо растворимъ; въ спиртѣ онъ растворяется лучше, и растворъ его въ спиртѣ (10%) называютъ іодистой тинктурой. Іоду присущъ особый запахъ, напоминающій запахъ хлора, но менѣе раздражающій слизистыя оболочки. Іодъ окрашиваетъ крахмальный клейстеръ въ синій цвѣтъ, и происходящая при этомъ реакція настолько чувствительна, что ее можно примѣнять къ открытію малѣйшихъ слѣдовъ іода. Іодъ и его соединенія имѣютъ примѣненіе въ медицинѣ и фотографіи. Іодъ обладаетъ еще меньшимъ сродствомъ къ металламъ и водороду, чѣмъ остальные галоиды, и потому онъ вытѣсняется ими изъ соединеній его съ металлами и водородомъ.

Къ водороду сродство іода такъ мало, что необходимо затратить тепло, чтобы произошло образованіе іодистаго водорода. Слѣдовательно, $HJ$ есть тѣло эндотермическое и потому непрочное.

Въ лабораторіяхъ для полученія іодистаго водорода пользуются способомъ, который примѣнимъ также и къ полученію

бромистаго водорода, а именно прибѣгаютъ къ реакціи воды на іодистый фосфоръ:

$$PJ_3 + 3H(HO) = P(OH)_3 + 3HJ;$$

$$PBr_3 + 3H(OH) = P(OH)_3 + 3HBr.$$

Трехъіодистый фосфоръ, при обливаніи водой, разлагается при обыкновенной температурѣ, при чемъ происходитъ реакція двойного разложенія: 3 гидроксила соединяются съ атомомъ фосфора и образуютъ фосфористую кислоту, а водородъ съ іодомъ образуютъ іодистый водородъ.

Іодистый водородъ представляетъ собою газъ, который дымитъ на воздухѣ; въ водѣ онъ легко растворяется, и получаемый растворъ называется іодистоводородной кислотой; эта кислота способна, подобно соляной, насыщать основанія и давать соли; послѣднія называются іодистыми металлами, напримѣръ:

$$NaJ,\ CaJ_2,\ CuJ_2.$$

Іодистый водородъ—настолько непрочное соединеніе, что кислородъ воздуха способенъ разложить его, въ особенности на солнечномъ свѣтѣ, на воду и іодъ. Іодистый водородъ есть сильный возстановитель, потому что является способнымъ отнимать отъ тѣлъ кислородъ, который съ его водородомъ образуетъ воду, при чемъ іодъ выдѣляется въ свободномъ состояніи:

$$2HJ + O = H_2O + J^2.$$

Изъ кислородныхъ соединеній іода извѣстны только высшія: іодноватый ангидридъ ($J_2O_5$), іодноватая кислота ($HJO_3$) и іодная кислота ($HJO_4$); всѣ три тѣла—твердыя вещества. Соли іодноватой кислоты $HJO_3$ получаются подобно тому, какъ и соли хлорноватой кислоты, а именно дѣйствіемъ іода на щелочи; такъ, напримѣръ:

$$6KHO + 3J_2 = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O.$$

Іодноватый ангидридъ получается окисленіемъ іода сильными окислителями. Всѣ кислородныя соединенія іода болѣе прочны, чѣмъ соединенія хлора съ кислородомъ, и потому могутъ быть получены дѣйствіемъ іода на соотвѣтственныя кислородныя соединенія хлора.

# ГРУППА КИСЛОРОДА.

## Сѣра ($S = 32$).

Къ группѣ кислорода принадлежатъ сѣра $S$, селенъ $Se = 79$ и теллуръ $Te = 125$. По отношенію къ водороду эти элементы двухвалентны, а по отношенію къ кислороду они являются въ высшемъ своемъ кислородномъ соединеніи шестивалентными элементами. Такимъ образомъ, мы имѣемъ слѣдующія формулы ихъ водородныхъ и высшихъ кислородныхъ соединеній (буква $R$ означаетъ одинъ изъ этихъ элементовъ):

$$RH_2 \text{ и } RO_3.$$

Мы видимъ, что сумма валентностей для каждаго элемента по отношенію къ кислороду и водороду равняется 8; это положеніе, высказанное Менделѣевымъ, даетъ возможность легко вспомнить высшее кислородное соединеніе элемента, если извѣстно его водородистое соединеніе, и наоборотъ. Изъ элементовъ, относящихся къ этой группѣ, мы уже ознакомились съ кислородомъ, а теперь обратимся къ описанію сѣры и ея соединеній; что же касается селена и теллура, то, вслѣдствіе сходства ихъ соединеній съ соединеніями сѣры, а также и вслѣдствіе ихъ малаго значенія въ жизни и промышленности, мы не будемъ описывать ихъ.

Сѣра представляетъ собою настоящій металлоидъ и является значительно распространеннымъ элементомъ въ природѣ; она встрѣчается въ свободномъ состояніи, а также и въ различныхъ соединеніяхъ. Въ послѣднемъ случаѣ, она входитъ въ составъ сѣрнокислыхъ металловъ, каковы, напримѣръ, гипсъ $CaSO_4$, глауберова соль $Na_2SO_4$, сѣрнокислый магній и т. д., которые находятся или въ видѣ растворовъ въ морской водѣ или въ видѣ отложеній въ нѣдрахъ земли. Въ природѣ много сѣры находится также въ видѣ такихъ соединеній ея съ металлами, которыя вообще можно называть сѣрнистыми металлами. Желѣзный колчеданъ $FeS_2$ и свинцовый блескъ $PbS$ являются представителями этого типа соединеній сѣры.

Въ свободномъ состояніи сѣра находится иногда въ большихъ количествахъ. Есть богатыя мѣсторожденія сѣры въ Сициліи и въ Россіи (въ Дагестанѣ, около Тетюшъ на Вол-

гѣ, въ Камчаткѣ). Сѣра въ свободномъ состояніи большею частію встрѣчается около погаснихъ или дѣйствующихъ вулкановъ въ смѣси съ известняками и гипсомъ.

Для промышленности сѣру добываютъ всегда изъ самородныхъ залежей. Чтобы отдѣлить сѣру отъ сопровождающихъ ее землистыхъ подмѣсей, пользуются ея плавкостью. Итальянцы для выплавки сѣры, въ Сициліи, употребляютъ особыя простыя печи, которыя называются *калькароне*. Въ этихъ печахъ часть сѣры сгораетъ, развивая тепло, которымъ расплавляется остальная масса сѣры; жидкая сѣра собирается въ особые пріемники. Понятно, что такой способъ добыванія сѣры можетъ быть примѣняемъ только тогда, когда имѣются богатыя залежи сѣры. Сѣра, полученная посредствомъ выплавки, называется *комовой*. Чтобы очистить сѣру, ее подвергаютъ перегонкѣ, для чего существуютъ особыя печи такого устройства, какъ изображено на рис. (26).

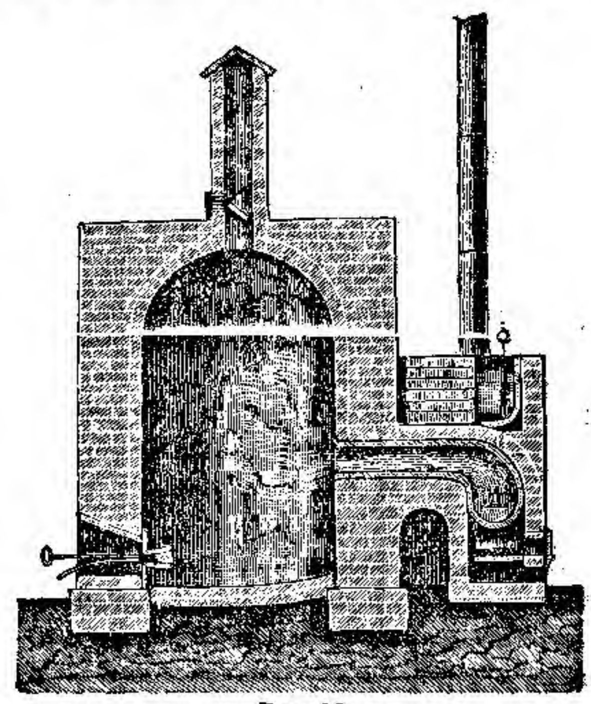


Рис. 26.

Сѣру нагрѣваютъ въ чугунномъ котлѣ А, изъ котораго пары сѣры идутъ въ кирпичную камеру В. Такъ какъ стѣнки камеры сначала холодныя, то пары сѣры быстро охлаждаются и образуютъ на стѣнкахъ камеры налетъ, называемый сѣр-

нымъ цвѣтомъ. При дальнѣйшемъ ходѣ операціи, камера настолько нагрѣвается, что пары сѣры сгущаются въ жидкость, собирающуюся на днѣ камеры; время отъ времени жидкую сѣру выпускаютъ въ деревянныя цилиндрическія формы, и такимъ образомъ получаютъ сѣру, называемую *черенковой*.

Сѣра имѣетъ желтый цвѣтъ, хрупка, плохо проводитъ электричество. При температурѣ около 114°, она плавится и обращается въ желтую жидкость, которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи до 200°, темнѣетъ и дѣлается настолько густою, что не выливается изъ сосуда; при нагрѣваніи, еще болѣе сильномъ, сѣра опять становится жидкой и при 448° кипитъ. Сѣра нерастворима въ водѣ, но хорошо растворяется въ жидкости непріятнаго запаха, называемой сѣрнистымъ углеродомъ. При испареніи сѣрнистаго углерода, сѣра выдѣляется изъ раствора въ видѣ кристалловъ, похожихъ на октаэдры, и потому такую сѣру называютъ *октаэдрической* сѣрой. Если же расплавленную сѣру вылить въ глиняный тигель, охладить ее настолько, чтобы ея поверхность покрылась затвердѣвшей корой, пробить эту кору и выпустить оставшуюся жидкую сѣру, то получится отвердѣвшая сѣра въ особыхъ кристаллахъ; тогда на стѣнкахъ тигля мы увидимъ длинные призматическіе кристаллы, которые имѣютъ иной цвѣтъ и иную плотность, чѣмъ кристаллы октаэдрическіе. Такимъ образомъ, сѣра способна имѣть два рода кристалловъ, и потому она называется тѣломъ *диморфнымъ*. Призматическіе кристаллы сѣры съ теченіемъ времени переходятъ въ октаэдрическіе, и этотъ переходъ сопровождается выдѣленіемъ тепла. Сѣра имѣетъ еще третье видоизмѣненіе—*аморфное*. Для полученія аморфной сѣры выливаютъ расплавленную и нагрѣтую выше 300° сѣру въ холодную воду; тогда сѣра получается въ видѣ упругихъ нитей. Аморфная сѣра нерастворима въ сѣрнистомъ углеродѣ; она представляетъ собою также непрочное видоизмѣненіе: съ теченіемъ времени аморфная сѣра переходитъ въ кристаллическую.

Плотность паровъ сѣры измѣняется въ зависимости отъ температуры, и, сообразно съ этимъ, измѣняются молекулярный вѣсъ и молекулярная формула сѣры. Такъ, плотность пара сѣры, при температурѣ около 500°, равняется 96 по отношенію къ водороду; вѣсъ молекулы сѣры $M = 2d = 192$; слѣдовательно, молекула сѣры состоитъ изъ шести атомовъ

(вѣсъ атома сѣры = 32) и должна обозначаться формулою $S_8$. Если же опредѣлять плотность пара сѣры при 1000°, то она получается равною 32 по отношенію къ водороду; тогда вѣсъ молекулы сѣры=64, а формула ея молекулы $S_2$. Эти факты показываютъ намъ, что, при высокихъ температурахъ, сложныя молекулы сѣры разлагаются, или диссоціируютъ, на болѣе простыя молекулы, состоящія только изъ двухъ атомовъ.

Что же касается жидкой и твердой сѣры, то молекулы ея въ этихъ состояніяхъ должны быть еще болѣе сложными ($S_n$, гдѣ n велико), и этимъ, вѣроятно, объясняются и различныя аллотропическія видоизмѣненія сѣры.

По способности вступать въ соединеніе съ другими тѣлами, сѣра очень походитъ на кислородъ. При обыкновенной температурѣ, сѣра не способна вступать въ соединеніе; но въ расплавленномъ или парообразномъ состояніи она соединяется со всѣми металлами, а также съ кислородомъ и углеродомъ. Соединенія сѣры съ металлами, называемыя сѣрнистыми металлами, очень сходны съ кислородными соединеніями металловъ, что, конечно, указываетъ на сходство элементовъ *кислорода и сѣры.*

*Сѣрнистый водородъ и сѣрнистые металлы.*

Подобно кислороду, сѣра соединяется съ двумя атомами водорода и образуетъ газъ *сѣрнистый водородъ* $H_2S$. Этотъ газъ находится въ природѣ въ вулканическихъ газахъ и въ водѣ нѣкоторыхъ источниковъ. Онъ образуется при гніеніи различныхъ органическихъ веществъ, содержащихъ въ своемъ составѣ сѣру, напр., бѣлковыхъ веществъ. При накаливаніи сѣры въ атмосферѣ водорода, происходитъ образованіе сѣрнистаго водорода; но такъ какъ сѣрнистый водородъ тѣло непрочное и при нагрѣваніи легко диссоціируетъ, то получать его такимъ путемъ неудобно, а потому для добыванія сѣроводорода прибѣгаютъ къ обычному пріему полученія кислотъ изъ солей. Сѣроводородъ $H_2S$, по своимъ свойствамъ, представляетъ особую кислоту, подобно хлористому водороду; сѣрнистые же металлы, по отношенію къ сѣрнистому водороду, представляютъ собою соли этой кислоты; такъ, напримѣръ:

$$H_2S \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; FeS.$$

Поэтому для полученія сѣрнистаго водорода надо взять сѣрнистый металлъ, напримѣръ, FeS (самый дешевый сѣр-

нистый металлъ) и подѣйствовать на него кислотой, напр., сѣрной:

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4.$$

Сѣрная кислота вытѣснитъ собою *сѣрнистый водородъ* (кислоту), и получится желѣзный купоросъ, т.-е. произойдетъ реакція двойного разложенія. Приборъ для полученія сѣрнистаго водорода точно такой же, какой употребляется для полученія водорода. Сѣрнистый водородъ—безцвѣтный газъ съ запахомъ гнилыхъ яицъ, ядовитъ, растворяется въ водѣ; зажженный на воздухѣ, онъ горитъ синеватымъ пламенемъ, превращаясь въ сѣрнистый газъ и воду:

$$H_2S + 3O = H_2O + SO_2.$$

(Сѣрнистый газъ $SO_2$ образуется при горѣніи сѣры на воздухѣ).

Влажная синяя лакмусовая бумажка, подъ вліяніемъ сѣроводорода, краснѣетъ, и это показываетъ, что онъ представляетъ собою *кислоту*, которая способна насыщать щелочи и давать соли; такъ, напримѣръ:

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + 2H_2O.$$

Сѣрнистый водородъ — тѣло очень непрочное; въ присутствіи воды, кислородъ отнимаетъ отъ него водородъ, а сѣра выдѣляется въ свободномъ состояніи; точно такъ же на него дѣйствуютъ и галоиды хлоръ и бромъ. Сѣрнистый водородъ является сильнымъ *возстановителемъ*, такъ какъ способенъ отнимать кислородъ отъ многихъ тѣлъ, богатыхъ кислородомъ.

Если окислы мы можемъ разсматривать, какъ воду, въ которой водородъ замѣщенъ металломъ, то и на сѣрнистые металлы мы можемъ смотрѣть, какъ на соли сѣрнистаго водорода, въ которыхъ водородъ замѣщается металломъ:

$$H_2S \;.\;.\;.\; Na_2S,\ CaS,\ SnS_2;$$
$$H_2O \;.\;.\;.\; Na_2O,\ CaO,\ SnO_2.$$

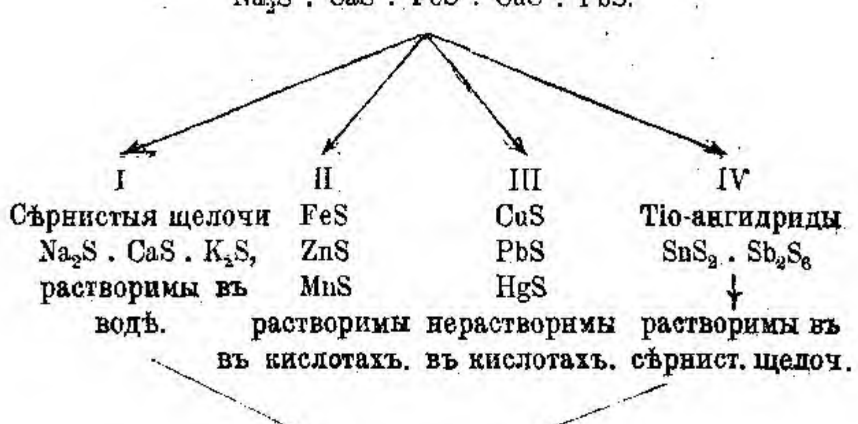
Написать сѣрнистое соединеніе очень легко; стоитъ только въ формулу кислороднаго соединенія элемента подставить, вмѣсто атомовъ кислорода, столько же атомовъ сѣры. Но такъ какъ кислородными соединеніями бываютъ и основанія и ангидриды, то всѣ сѣрнистыя соединенія мы можемъ раздѣлить на двѣ категоріи: сѣрнистыя соединенія металловъ и сѣрнистыя соединенія металлоидовъ; первыя

называются вообще сѣрнистыми металлами (для щелочныхъ металловъ K, Na, Ca имъ даютъ названіе сѣрнистыхъ щелочей), вторыя называются сѣрнистыми ангидридами, или *тіоангидридами* [1]).

Отъ взаимодѣйствія сѣрнистой щелочи и тіо-ангидрида получаются тіо-соли, или сульфо-соли [2]). Такъ, напримѣръ, тіо-угольный ангидридъ $CS_2$, называемый обыкновенно сѣрнистымъ углеродомъ, происходитъ отъ угольнаго ангидрида $CO_2$, съ замѣной въ немъ кислорода сѣрой; при дѣйствіи на него сѣрнистымъ натріемъ (сѣрнистою щелочью), мы получимъ тіо-углекислый натрій:

$$CS_2 + Na_2S = Na_2CS_3,$$
$$CO_2 + Na_2O = Na_2CO_3.$$

Если бы были взяты угольный ангидридъ и окись натрія, то мы получили бы углекислый натрій, какъ видно изъ послѣдняго уравненія. Всѣ сѣрнистые металлы, въ зависимости отъ ихъ свойствъ, могутъ быть подраздѣлены на 4 группы:




[1]) Когда въ соединеніи кислородъ замѣняется сѣрой, то для словеснаго обозначенія такого соединенія къ прежнему его названію прибавляютъ слово *тіо*.

[2]) Сѣрнистыя соединенія металловъ называются также тіо-ангидридами, если они обнаруживаютъ способность вступать въ соединеніе съ сѣрнистыми щелочами.

Сѣрнистые щелочные металлы (группа I) способны растворяться въ водѣ; остальные сѣрнистые металлы въ водѣ не растворяются и могутъ быть подраздѣлены на три группы: одни (группа II) растворимы въ кислотахъ, другіе (группа III) въ кислотахъ нерастворимы, третьи (группа IV) способны растворяться въ сѣрнистыхъ щелочахъ, съ образованіемъ сульфо-солей. На различной растворимости сѣрнистыхъ соединеній основанъ методъ, употребляемый въ аналитической химіи для того, чтобы различать и отдѣлять металлы другъ отъ друга.

Для полученія сѣрнистаго металла надо пропустить сѣрнистый водородъ въ растворъ соли; напримѣръ, при пропусканіи сѣроводорода въ мѣдный купоросъ:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4,$$

получается черный осадокъ сѣрнистой мѣди, принадлежащей къ числу такихъ сѣрнистыхъ соединеній, которыя нерастворимы въ кислотахъ. Для полученія же сѣрнистаго желѣза нельзя воспользоваться сѣроводородомъ:

$$FeSO_4 + H_2S = FeS + H_2SO_4,$$

потому что выдѣляющаяся въ этомъ случаѣ сѣрная кислота растворяетъ выдѣляющееся сѣрнистое желѣзо (FeS растворимо въ кислотахъ). Чтобы получить сѣрнистое желѣзо, надо взять не сѣроводородъ, а его соль, растворимую въ водѣ,—сѣрнистую щелочь, напримѣръ, сѣрнистый натрій:

$$FeSO_4 + Na_2S = FeS + Na_2SO_4;$$

въ данномъ случаѣ, кислоты не выдѣляется, и остается черный осадокъ сѣрнистаго желѣза.

Поэтому для полученія сѣрнистыхъ металловъ въ лабораторіяхъ употребляютъ сѣроводородъ или его соли—сѣрнистыя щелочи.

Сѣрнистые металлы отличаются различными цвѣтами, что также даетъ возможность въ качественномъ анализѣ отличать металлы другъ отъ друга. Сѣрнистая сурьма $Sb_2S_3$—оранжеваго цвѣта, сѣрнистый мышьякъ $As_2S_3$—желтаго, сѣрнистый свинецъ PbS—чернаго и т. д.

## Кислородныя соединенія сѣры.

Сѣра образуетъ съ кислородомъ слѣдующія соединенія

$SO_2$ сѣрнистый ангидридъ $H_2SO_3$ сѣрнистая кислота
$SO_3$ сѣрный „ $H_2SO_4$ сѣрная „

Сѣрнистый ангидридъ $SO_2$, или такъ называемый сѣрнистый газъ, образуется прямо при горѣніи сѣры на воздухѣ; онъ обладаетъ непріятнымъ, удушливымъ запахомъ и походитъ, по своимъ свойствамъ, на угольный ангидридъ $CO_2$, который, какъ извѣстно, получается также при горѣніи угля на воздухѣ. Нѣкоторые сѣрнистые металлы, напримѣръ, желѣзный колчеданъ $FeS_2$ при накаливаніи способны горѣть при доступѣ воздуха, образуя сѣрнистый ангидридъ. Для техническихъ цѣлей всегда пользуются сожиганіемъ сѣры или сѣрнистаго металла, какъ средствомъ добыванія сѣрнистаго газа.

Въ лабораторіяхъ для полученія сѣрнистаго ангидрида берутъ сѣрную кислоту и отнимаютъ отъ нея атомъ кислорода посредствомъ нагрѣванія ея съ мѣдью. Эта реакція совершается въ двѣ фазы, которыя идутъ одновременно:

$$\begin{array}{l} Cu + H_2SO_4 = CuO + H_2O + SO_2 \\ + \\ CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O \\ \hline Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2. \end{array}$$

Сѣрнистый ангидридъ вдвое тяжеле воздуха и легко сгущается въ жидкость, для чего достаточно охлажденія до—10°; онъ хорошо растворимъ въ водѣ, и образующійся въ ней растворъ его окрашиваетъ лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ. Но сѣрнистый ангидридъ не образуетъ съ водой опредѣленнаго прочнаго химическаго соединенія, т.-е. сѣрнистой кислоты $H_2SO_3$: при нагрѣваніи растворе сѣрнистаго газа въ водѣ, сѣрнистый ангипридъ весь выдѣляется. Такимъ образомъ, сѣрнистая кислота въ свободномъ состояніи не извѣстна, но соли ея извѣстны, и онѣ могутъ быть двухъ родовъ: кислыя и среднія:

$$H_2SO_3 \ldots NaHSO_3 \ldots Na_2SO_3.$$

Соль, обозначенная второю изъ этихъ формулъ, называется кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ, а соль, которую обозначаетъ третья формула, называется сѣрнокислымъ на-

тріемъ. Эти соли получаются прямо насыщеніемъ ѣдкаго натра сѣрнистымъ ангидридомъ:

$$NaHO + SO_2 = NaHSO_3.$$

Сѣрнистый ангидридъ способенъ, въ присутствіи воды, отнимать кислородъ отъ многихъ тѣлъ, т.-е. дѣйствовать *возстановительно*, при чемъ онъ превращается въ сѣрную кислоту:

$$SO_2 + H_2O + O = H_2SO_4.$$

Многія красящія вещества, напримѣръ, индиго, обезцвѣчиваются отъ сѣрнистаго ангидрида, и потому его употребляютъ для бѣленія шерсти и шелка, которые нельзя бѣлить хлоромъ, такъ какъ этимъ послѣднимъ они разрушаются. Слѣдуетъ замѣтить, что обезцвѣчиваніе красокъ сѣрнистымъ ангидридомъ основано на отнятіи отъ нихъ кислорода, тогда какъ бѣленіе хлоромъ основывается на ихъ окисленіи.

## Сѣрный ангидридъ и сѣрная кислота.

Сѣрнистый ангидридъ прямо не соединяется съ кислородомъ для образованія сѣрнаго ангидрида; чтобы произошло присоединеніе атома кислорода къ сѣрнистому ангидриду, необходимо, чтобы *смѣсь* этихъ газовъ проходила черезъ накаленную *губчатую платину*, которая является здѣсь катализаторомъ:

$$SO_2 + O = SO_3.$$

Если образующійся продуктъ пропускать въ охлажденный сосудъ, то на стѣнкахъ сосуда появится твердый кристаллическій сѣрный ангидридъ, съ т. плавленія 16° и съ т. кипѣнія 46°.

Онъ жадно соединяется съ водой, съ выдѣленіемъ громаднаго количества тепла, и въ результатѣ получается сѣрная кислота [1]):

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

[1]) На способности сѣрнистаго газа соединяться съ кислородомъ въ присутствіи катализатора губчатой платины основанъ *контактный способъ* полученія сѣрной кислоты, который находитъ нынѣ обширное примѣненіе. Катализаторомъ, вмѣсто губчатой платины, служитъ платинированный асбестъ, черезъ который пропускаютъ при температурѣ 400° смѣсь сѣрнистаго газа и воздуха; въ присутствіи катализатора, сѣрнистый газъ съ кислородомъ превращается въ сѣрный ангидридъ, который для образованія сѣрной кислоты поглощается водой.

Если бы мы взяли воды менѣе, чѣмъ молекула на молекулу, то получили бы такъ называемую дымящуюся сѣрную кислоту $H_2SO_4SO_3$. Она называется дымящейся потому, что сѣрный ангидридъ, выдѣляясь изъ такой кислоты и встрѣчаясь съ водяными парами воздуха, даетъ дымъ (паръ сѣрной кислоты).

Присоединеніе атома кислорода къ сѣрнистому ангидриду можно воспроизвести очень легко посредствомъ сильныхъ окислителей; однимъ изъ такихъ окислителей можетъ служить азотная кислота. Если окисленіе будетъ совершаться въ присутствіи воды, то мы получимъ прямо сѣрную кислоту

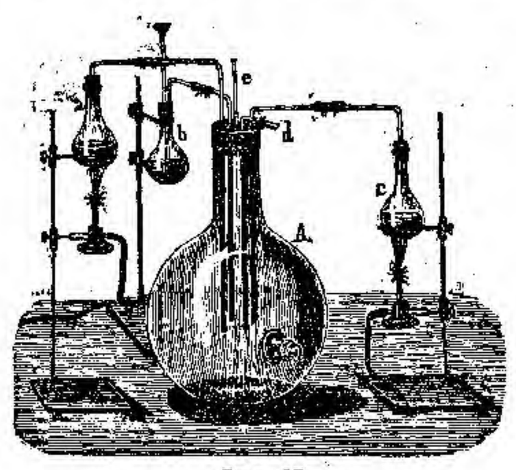


Рис. 27.

Въ техникѣ, гдѣ сѣрная кислота добывается въ громадномъ количествѣ, поступаютъ такъ: сѣрнистый ангидридъ, получаемый посредствомъ сжиганія сѣры или желѣзнаго колчедана, пропускаютъ вмѣстѣ съ парами воды, азотной кислоты и воздухомъ въ большія свинцовыя камеры.

Въ лабораторіяхъ камерный процессъ добыванія сѣрной кислоты можетъ быть показанъ на слѣдующемъ опытѣ (рис. 27).

Вмѣсто свинцовой камеры, берутъ большую стеклянную колбу A, въ горло которой помощію пробки вставлено нѣсколько стеклянныхъ трубокъ, соединенныхъ съ маленькими колбочками *a*, *b*, *c*.

Въ колбочкѣ *a* (въ ней мѣдныя стружки и $H_2SO_4$) добывается сѣрнистый ангидридъ, въ колбочкѣ *b* получаются

окислы азота, а въ колбочкѣ *c* кипятятъ воду для образованія водяныхъ паровъ. Трубка *d* служитъ для притока воздуха, а трубка *e* для отвода избытка газовъ.

Черезъ нѣсколько времени послѣ начала реакціи, можно видѣть собирающуюся на днѣ колбы тяжелую жидкость — сѣрную кислоту.

На днѣ камеръ получается сѣрная кислота, имѣющая крѣпость въ 50° по Боме, что отвѣчаетъ содержанію 60% кислоты и 40% воды. Для полученія крѣпкой кислоты камерную кислоту сгущаютъ сначала въ свинцовыхъ, а потомъ въ стеклянныхъ или, лучше, въ платиновыхъ сосудахъ. Въ продажѣ, а также въ лабораторіяхъ употребляется сѣрная кислота, имѣющая около 92% кислоты, или 66° по Боме. Для особыхъ химическихъ цѣлей получаютъ безводную сѣрную кислоту, отвѣчающую формулѣ $H_2O + SO_3$.

Сѣрная кислота представляетъ собою тяжелую маслянистую жидкость съ удѣльнымъ вѣсомъ около 1,84. Она жадно соединяется съ водой, и при этомъ выдѣляется такое большое количество тепла, что для избѣжанія моментальнаго обращенія воды въ паръ и разбрызгиванія жидкости необходимо выливать кислоту въ воду, а не наоборотъ.

Сродство сѣрной кислоты къ водѣ такъ велико, что она отнимаетъ элементы воды отъ многихъ органическихъ веществъ, не имѣющихъ ея въ готовомъ состояніи. Этимъ объясняется обугливаніе сѣрной кислотой бумаги, дерева, сахара. Сѣрная кислота имѣетъ способность втягивать въ себя влажность изъ воздуха, и на этой ея способности основано примѣненіе ея къ высушиванію газовъ.

Съ водой сѣрная кислота даетъ рядъ опредѣленныхъ гидратовъ, при чемъ гидратъ $H_2SO_4H_2O$ способенъ выдѣляться при охлажденіи въ видѣ кристалловъ съ т. плавленія 8°,5. Что это — настоящее химическое соединеніе, явствуетъ изъ того, что, при соединеніи молекулы воды съ молекулой сѣрной кислоты, происходитъ большое выдѣленіе тепла и наблюдается сжатіе объема.

Сѣрная кислота, при сильномъ накаливаніи, разлагается на сѣрнистый газъ, кислородъ и воду:

$$H_2SO_4 = SO_2 + O + H_2O.$$

Въ сѣрной кислотѣ мы имѣемъ сѣру шестивалентную, потому что въ отвѣчающемъ ей сѣрномъ ангидридѣ $SO_3$ сѣра

также шестивалентна; если бы мы захотѣли написать ея формулу строенія, то должны были бы поставить у атома сѣры шесть черточекъ, обозначающихъ единицы сродства. Въ представленной формулѣ строенія сѣрной кислоты:

$$\begin{matrix} HO \diagdown & & O \\ & S & \\ HO \diagup & & O \end{matrix}$$

мы видимъ, что 4 единицы сродства насыщены двумя атомами кислорода, который есть элементъ двухвалентный, и что остальныя 2 единицы сродства насыщены двумя водными остатками, или гидроксилами. Формула строенія сѣрной кислоты, съ точки зрѣнія ученія о валентности, вѣрна, потому что въ ней показаны шестивалентность сѣры и насыщеніе единицы сродства одного элемента единицей сродства другого элемента.

Изъ формулы строенія сѣрной кислоты мы видимъ, что въ ней находится два гидроксила; такія кислоты называются *двуосновными:* онѣ имѣютъ два атома водорода, могущихъ замѣщаться металлами.

Двуосновныя кислоты даютъ два рода солей: кислыя и среднія:

$$\begin{matrix} NaO \diagdown & \\ & SO_2 = NaHSO_4; \\ OH \diagup & \end{matrix} \quad \begin{matrix} NaO \diagdown & \\ & SO_2 = Na_2HSO_4. \\ NaO \diagup & \end{matrix}$$

Сѣрная кислота представляетъ собою энергичную кислоту, способную насыщать различныя основанія и щелочи.

Одни металлы, какъ, *напримѣръ*, *желѣзо*, цинкъ, вытѣсняютъ изъ нея водородъ; другіе металлы, какъ, напримѣръ, мѣдь, отнимаютъ отъ нея кислородъ; слѣдовательно, сѣрная кислота можетъ быть, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, окислителемъ, при чемъ сама она раскисляется, образуя сѣрнистый газъ и воду.

Сѣрная кислота имѣетъ громадное значеніе въ техникѣ; едва ли можно найти другое вещество, которое имѣло бы такое разнообразное примѣненіе къ полученію различныхъ техническихъ и химическихъ продуктовъ, какое имѣетъ сѣрная кислота. Она идетъ для приготовленія соды, различныхъ купоросовъ, квасцовъ, фосфора, стеарина и проч. Добываемое въ данной странѣ количество сѣрной кислоты

можетъ отчасти служить мѣриломъ развитія химической промышленности этой страны.

Изъ солей сѣрной кислоты заслуживаетъ вниманія гипсъ, или сѣрнокислый кальцій съ двумя молекулами воды: $CaSO_4 2H_2O$; эта соль очень распространена въ природѣ, и если ее обжечь при 200°, то она потеряетъ всю воду и дастъ бѣлый порошокъ. Обожженный гипсъ способенъ образовать съ водой тѣсто, которое съ теченіемъ времени затвердѣваетъ; затвердѣваніе его, объясняющееся соединеніемъ двухъ молекулъ воды съ безводной солью, даетъ возможность дѣлать изъ гипса различныя статуи, лѣпныя украшенія и т. п.

Кромѣ кислорода и сѣры, въ составъ группы кислорода входятъ еще два элемента: селенъ и теллуръ. Про нихъ можно сказать, что они образуютъ такія же водородныя и кислородныя соединенія, какія мы имѣемъ для сѣры.

Слѣдуетъ замѣтить только, что, съ увеличеніемъ *атомнаго вѣса, свойства металлоидальныя убываютъ, и, вмѣсто нихъ, начинаютъ появляться свойства металлическія.* Сѣра – настоящій металлоидъ, а селенъ имѣетъ уже слабыя металлическія свойства; теллуръ обладаетъ металлическимъ блескомъ, хорошею проводимостью тепла и электричества и, слѣдовательно, сильно приближается, по своимъ свойствамъ, къ металламъ.

## ГРУППА АЗОТА.

### Азотъ ($N=14$, $N_2=28$).

Въ составъ группы, которой представителемъ является азотъ, входятъ еще элементы: фосфоръ $P=31$, мышьякъ $As=75$, сурьма $Sb=120$ и висмутъ $Bi=208$.

Всѣ эти элементы имѣютъ высшее водородистое соединеніе $RH_3$ и, слѣдовательно, по отношенію къ водороду трехвалентны (галоиды по отношенію къ H одновалентны, элементы группы кислорода двухвалентны); по отношенію къ кислороду максимальная валентность этихъ элементовъ есть 5, и, слѣдовательно, высшее кислородное соединеніе ихъ есть $R_2O_5$.

Сумма валентностей по отношенію къ водороду и кислороду равняется 8, т.-е. такова же, какъ и для предыдущихъ двухъ группъ.

При изученіи элементовъ этой группы, мы увидимъ, что металлоидальныя свойства ихъ, по мѣрѣ увеличенія атомнаго вѣса, убываютъ, и, вмѣсто нихъ, появляются металлическія свойства; такъ, азотъ и фосфоръ—настоящіе металлоиды, а въ мышьякѣ начинаютъ появляться металлическія свойства, которыя въ сурьмѣ настолько развиты, что сурьму считаютъ за металлъ. Что же касается висмута, то онъ представляетъ собою настоящій металлъ, и только въ небольшомъ числѣ соединеній онъ играетъ роль металлоида. Такимъ образомъ, величина атомнаго вѣса имѣетъ большое вліяніе на химическія и физическія свойства элементовъ.

Азотъ (около $^4/_5$ по объему) входитъ въ составъ воздуха. По своимъ свойствамъ, онъ является газомъ очень недѣятельнымъ (на что и указываетъ его названіе), трудно вступающимъ въ соединеніе съ другими тѣлами и потому мало принимающимъ, повидимому, участія въ различныхъ жизненныхъ процессахъ растительнаго и животнаго царствъ. Но его значеніе въ природѣ видно уже изъ того, что животныя не могутъ жить въ чистомъ кислородѣ; для дыханія животныхъ необходимо, чтобы кислородъ былъ разбавленъ какимъ-нибудь недѣятельнымъ газомъ, и таковымъ, какъ нельзя лучше, служитъ азотъ. Кромѣ такого значенія для дыханія животныхъ, азотъ имѣетъ важное значеніе и для другихъ процессовъ, совершающихся въ организмахъ.

Подъ вліяніемъ электрической энергіи, азотъ можетъ вступать съ кислородомъ въ соединеніе, образуя различные окислы, которые, въ присутствіи воды, даютъ, какъ увидимъ ниже, азотную кислоту. Послѣдняя, попадая вмѣстѣ съ влагой въ почву, образуетъ съ основаніями азотнокислыя соли, которыя служатъ пищей для растеній. Изъ растеній азотистыя соединенія попадаютъ въ тѣло животныхъ. Чѣмъ совершеннѣе животныя и ихъ зародыши, тѣмъ болѣе содержатъ они въ различныхъ частяхъ своего организма азотистыхъ соединеній, которыя отличаются большою сложностью и легкой измѣняемостью.

Непостоянство азотистыхъ соединеній и ихъ легкая измѣняемость обусловливаютъ разнообразіе измѣненій, совершающихся въ теченіе жизни животнаго. Въ растеніяхъ, гдѣ жизненныя отправленія гораздо проще, чѣмъ у животныхъ, мы не находимъ уже какихъ-либо азотистыхъ соединеній

въ наружныхъ оболочкахъ, состоящихъ изъ обыкновенныхъ растительныхъ клѣточекъ.

Но азотъ можетъ усвоиваться, или, какъ говорятъ, ассимилироваться, нѣкоторыми растеніями (мотыльковыми) непосредственно изъ воздуха. Новѣйшія изслѣдованія показываютъ, что на корняхъ такихъ растеній живутъ особые низшіе организмы, которые служатъ передатчиками азота изъ воздуха растенію.

При разложеніи и гніеніи различныхъ остатковъ животныхъ, получаются въ почвѣ также азотистыя соединенія, которыя могутъ усвоиваться растеніями. Для хорошаго урожая того или другого вида растеній необходимо возвращать почвѣ азотистыя соединенія, которыя были извлечены изъ нея предшествовавшими растеніями; поэтому въ почву, какъ извѣстно, вводятъ различныя удобренія, содержащія въ себѣ азотистыя соединенія.

Изъ воздуха очень легко получить азотъ, потому что онъ трудно соединяется съ другими тѣлами, между тѣмъ какъ другая составная часть воздуха — кислородъ — легко вступаетъ въ соединеніе со многими тѣлами. Если сжигать фосфоръ подъ колоколомъ, наполненнымъ воздухомъ и находящимся надъ водой, то кислородъ воздуха, соединившись съ фосфоромъ, дастъ фосфорный ангидридъ, который растворится въ водѣ, а азотъ останется свободнымъ и, по охлажденіи колокола, займетъ $^4/_5$ первоначальнаго объема. Если пропустить воздухъ черезъ раскаленную трубку, наполненную мѣдью, то кислородъ соединится съ мѣдью, а азотъ останется свободнымъ. Въ обоихъ случаяхъ, мы не получимъ чистаго азота; по новѣйшимъ изслѣдованіямъ, оказывается, что къ азоту, добываемому изъ воздуха тѣмъ или другимъ путемъ, примѣшиваются газъ аргонъ, въ количествѣ 1% по объему, и небольшое количество другихъ газовъ, природа которыхъ еще недостаточно выяснена.

Чтобы получить химически-чистый азотъ, употребляютъ азотистоамміачную соль, которая въ водномъ растворѣ при нагрѣваніи разлагается на азотъ и воду:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Азотъ — газъ безцвѣтный, безъ вкуса и запаха, мало растворимый въ водѣ и трудно сгущаемый въ жидкость; онъ не поддерживаетъ ни горѣнія ни дыханія. При высоко

температурѣ, онъ способенъ соединяться съ металломъ магніемъ, а также съ кремніемъ и другими элементами. Съ водородомъ онъ соединяется подъ вліяніемъ электрической энергіи и образуетъ амміакъ $NH_3$.

*Воздухъ*, какъ уже было упомянуто, представляетъ собою смѣсь кислорода и азота. Кромѣ этихъ газовъ, образующихъ главную составную часть воздуха, въ немъ находятся еще слѣдующія вещества, которыя мы перечислимъ въ порядкѣ, отвѣчающемъ ихъ количественному содержанію: аргонъ, водяной паръ, углекислый газъ, азотная кислота, амміачный газъ, озонъ, перекись водорода, пыль и зародыши низшихъ организмовъ, называемые міазмами.

Въ воздухѣ, взятомъ изъ разнообразнѣйшихъ мѣстъ на земной поверхности, всегда существуетъ постоянное количественное отношеніе между кислородомъ, азотомъ и вновь открытымъ газомъ аргономъ; что же касается остальныхъ примѣсей, то количество ихъ въ воздухѣ очень измѣнчиво и ничтожно. Многочисленными изслѣдованіями доказано постоянство состава воздуха, которое объясняется совершающейся повсюду диффузіей воздуха, постоянно перемѣщающагося изъ одного мѣста въ другое посредствомъ вѣтровъ. Одинъ кубическій сантиметръ воздуха, при 0° и 760 милл. давленія надъ уровнемъ моря, подъ сѣверной широтой въ 45°, вѣситъ 0,0012938 грамма, а литръ воздуха вѣситъ, слѣдовательно, 1,2938 грамма. Давленіе, производимое воздухомъ на земной поверхности, измѣряется высотою столба ртути въ 760 милиметровъ при 0°. Такъ какъ 1 кубическій сантиметръ ртути вѣситъ 13,59 грамма, то 76 куб. сант. вѣсятъ 1033 грамма. Это число выражаетъ давленіе, которое атмосфера производитъ на 1 квадратный сантиметръ земной поверхности. Воздухъ въ настоящее время легко можетъ быть обращенъ въ жидкое состояніе. При давленіи 39 атмосферъ и температурѣ, низшей—140°, онъ способенъ обращаться въ жидкость съ точкой кипѣнія—191°,4. При кипѣніи жидкаго воздуха, сначала испаряется азотъ, какъ вещество съ болѣе низкой точкой кипѣнія, а въ остаткѣ получается кислородъ; такая дробная перегонка жидкаго воздуха, какъ нельзя лучше, показываетъ, что воздухъ есть механическая смѣсь газовъ, а не химическое соединеніе.

Принципъ, позволяющій быстро обращать воздухъ, а равно

и другіе газы въ жидкое состояніе, впервые былъ предложенъ французкимъ ученымъ *Кальетэ* въ 1872 году.

Этотъ принципъ заключается въ томъ, что, при сжиманіи всякаго газа, выдѣляется тепло; при расширеніи сильно сжатаго газа до болѣе низкаго давленія, происходитъ сильное охлажденіе, достигающее, примѣрно, $^1/_4{}^0$ на каждую атмосферу разности между первоначальнымъ и новымъ давленіемъ: такъ, напримѣръ, если воздухъ, находящійся подъ

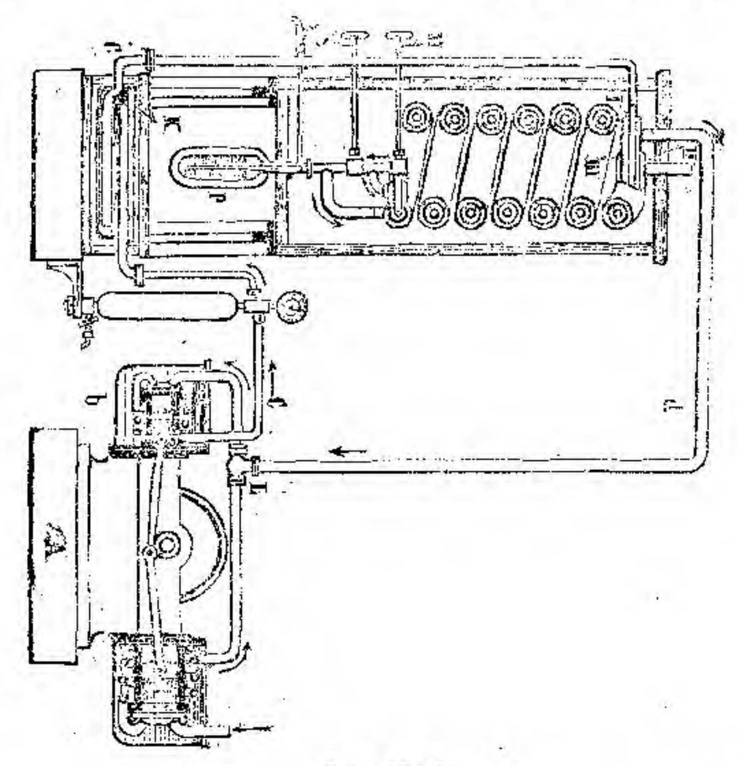


Рис. 28.

давленіемъ 200 атм., расширить до давленія 20 атмосферъ, то онъ охладится на $\frac{180^0}{4} = 45^0$.

Этотъ принципъ примѣняется нынѣ во всѣхъ машинахъ для сжиженія воздуха, и въ машинѣ Линде (схематическій чертежъ ея представленъ рисункомъ 28) онъ выполненъ слѣдующимъ образомъ.

Воздухъ посредствомъ насоса А сжимается первымъ поршнемъ *a* до 16 атмосферъ и прогоняется подъ второй

поршень *b*, который сжимаетъ его до 200 атмосферъ, и по трубкѣ С (какъ показано стрѣлками) для охлажденія и освобожденія отъ воды проходитъ черезъ ящикъ К, наполненный смѣсью соли и снѣга. Манометръ, соединенный съ трубкой С, показываетъ, что давленіе въ ней всегда равно 200 атм.

Трубка С согнута въ змѣевикъ, длиною около 15 метровъ, и воздухъ изъ нея посредствомъ крана М можетъ быть выпущенъ въ болѣе широкую трубку, которая концентрически окружаетъ внутреннюю трубку С. Размѣры этой широкой трубки разсчитаны такъ, что давленіе съ 200 атмосферъ падаетъ сразу до 20 атм., и, вслѣдствіе происходящаго расширенія воздуха, его температура падаетъ, примѣрно, до—30°. Воздухъ, охлажденный до этой температуры, идетъ вверхъ по широкой трубкѣ и отдаетъ свой холодъ внутренней трубкѣ, въ которой циркулируетъ уже снова сжатый до 200 атмосферъ воздухъ. Помѣрѣ поднятія вверхъ по широкой трубкѣ, воздухъ нагрѣвается и возвращается по трубкѣ *d* опять въ насосъ, но, благодаря устроенному приспособленію въ клапанѣ L, можетъ попасть только подъ второй поршень; здѣсь онъ сжимается до 200 атмосферъ и снова идетъ во внутреннюю трубку С. Попавъ въ змѣевидную часть, онъ охладится, примѣрно, до—30°, и когда его выпустятъ во вторую, широкую, трубку, то температура его упадетъ уже, примѣрно, до—80°. Уходя изъ широкой трубки, воздухъ опять отдастъ свой холодъ и охладитъ внутреннюю трубку до—80°, а, при расширеніи такого охлажденнаго воздуха, температура упадетъ до—130°. Въ послѣдующій циклъ, воздухъ охладится до—180°; при этой температурѣ и давленіи около 20 атмосферъ, воздухъ уже будетъ въ состояніи обратиться въ жидкость. Но если вторую трубку окружить еще третьей, концентрической, трубкой III, которая будетъ соединена съ одной стороны съ пріемникомъ Р, служащимъ для собиранія жидкаго воздуха, а съ другой стороны съ атмосферой, и посредствомъ крана N впустить въ нее охлажденный воздухъ второй трубки, то тутъ еще болѣе упадетъ температура, вслѣдствіе большаго его разрѣженія, и обращеніе его въ жидкость будетъ вполнѣ обезпечено. Часть сгущеннаго воздуха будетъ собираться въ пріемникъ Р, а часть, не успѣвшая сгуститься, будетъ уходить въ атмосферу. Краны М и N служатъ для урегулированія давленія въ I и II трубкахъ, при чемъ послѣдняя также соединена съ манометромъ.

На практикѣ мы не можемъ получить очень быстро низкую температуру, потому что воздухъ, проходящій по 1-й внутренней трубкѣ, не успѣваетъ охладиться до температуры выходящаго воздуха. Наконецъ, ящикъ, гдѣ находятся змѣевики, не можетъ быть такъ устроенъ, чтобы онъ не терялъ отчасти своего холода.

Въ промышленности существуютъ уже громадныя машины, устроенныя по той же самой идеѣ, но дающія около 150 кило жидкаго воздуха въ часъ.

Жидкій воздухъ представляетъ собою слегка мутноватую жидкость; причина ея мутноватости заключается въ томъ, что въ жидкомъ воздухѣ плаваютъ твердая угольная кислота и ледъ. Отъ нихъ легко избавиться, если воздухъ пропустить черезъ бумажный фильтръ; профильтрованный воздухъ представляетъ совершенно прозрачную жидкость съ т. к. -191°, при атмосферномъ давленіи и —210° въ пустотѣ. Его лучше всего сохранять въ посеребренныхъ стеклянныхъ колбахъ съ двойными стѣнками, изъ пространства между которыми воздухъ выкачанъ. Изъ такихъ сосудовъ очень удобно переливать жидкій воздухъ въ обыкновенные стаканы, при чемъ, вслѣдствіе быстраго испаренія, температура быстро понижается, и потому его можно сохранить на нѣкоторое время. Въ колбахъ съ двойными стѣнками, называемыхъ колбами Дьюара, онъ можетъ быть сохраняемъ нѣсколько дней. Жидкій воздухъ можетъ быть хранимъ и перевозимъ только въ открытыхъ сосудахъ, потому что въ закрытыхъ при испареніи онъ обнаруживаетъ большое давленіе. Въ жидкій воздухъ можетъ быть опущенъ совершенно безнаказанно палецъ, если только немедленно вынуть его назадъ. Причина, почему не получается при этомъ обжога пальца, заключается въ томъ, что, подъ вліяніемъ теплоты пальца, вокругъ него образуется слой воздуха, который защищаетъ его на мгновеніе отъ обжога. При промедленіи, конечно, произойдетъ обжогъ, который опаснѣе, чѣмъ отъ огня. Если жидкій воздухъ станетъ медленно испаряться, то сначала изъ него будетъ удаляться кипящій при болѣе низкой температурѣ азотъ, котораго точка кипѣнія — 194°, при чемъ воздухъ будетъ все болѣе и болѣе изобиловать кислородомъ и, вслѣдствіе этого, принимать голубоватый цвѣтъ. Ртуть въ жидкомъ воздухѣ моментально застываетъ, а спиртъ за-

мерзаетъ; опущенный же въ него каучукъ становится такимъ хрупкимъ, что разбивается молоткомъ, какъ стекло.

*Анализъ воздуха* заключается въ опредѣленіи количества входящихъ въ его составъ кислорода и азота; что же касается другихъ примѣсей, то количественно можно опредѣлить содержаніе въ немъ только водныхъ паровъ и углекислаго газа; остальныя примѣси открываются только *качественно*, такъ какъ онѣ входятъ въ ничтожнѣйшихъ количествахъ.

Самое точное опредѣленіе вѣсовыхъ отношеній между кислородомъ и азотомъ сдѣлали Дюма и Буссенго. На рисункѣ (29) изображено расположеніе приборовъ для вѣсового анализа воздуха.

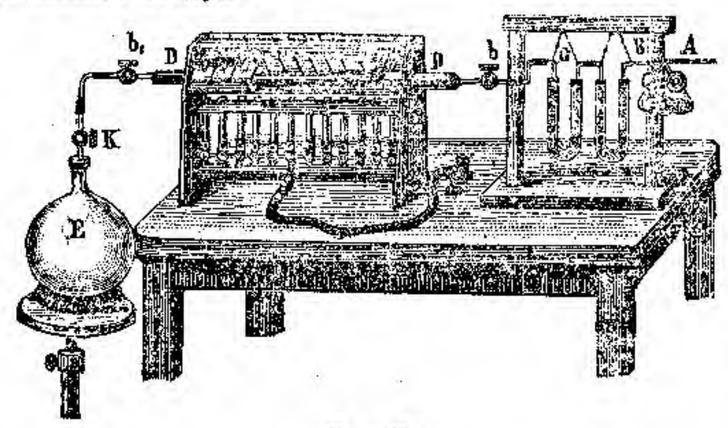



Рис. 29.

Идея вѣсового анализа воздуха заключается въ томъ, что воздухъ, лишенный примѣсей, пропускаютъ черезъ раскаленную мѣдь, которая беретъ отъ воздуха кислородъ, превращаясь въ окись мѣди:

$$Cu + O = CuO,$$

а азотъ собирается отдѣльно и непосредственно взвѣшивается. Мѣдь взвѣшивается до опыта и послѣ опыта, и разность взвѣшиваній ея даетъ количество кислорода.

Для выполненія вѣсового анализа воздуха послѣдній пропускаютъ черезъ рядъ трубокъ А, В, С, наполненныхъ различными веществами, чтобы лишить его всѣхъ примѣсей (воды, углекислоты и проч.); очищенный воздухъ поступаетъ въ накаленную трубку D, наполненную мѣдью, при чемъ кислородъ соединяется съ мѣдью, а азотъ вмѣстѣ съ арго-

номъ поступаетъ далѣе въ шаръ E. Трубка D, закрытая съ обоихъ концовъ кранами $b$ и $b_1$, и шаръ E съ краномъ K взвѣшиваются передъ анализомъ, послѣ удаленія изъ нихъ воздуха посредствомъ выкачиванія. При анализѣ открываютъ кранъ $b$; тогда воздухъ начинаетъ просасываться черезъ очистительные аппараты, кислородъ поглощается раскаленной мѣдью, а азотъ собирается въ пустомъ шарѣ. Когда шаръ наполнится азотомъ, то его, а также и трубку D снова взвѣшиваютъ.

По новѣйшимъ изслѣдованіямъ, оказывается, что вѣсовой составъ воздуха слѣдующій:

76,8% азота, 23,2% кислорода.

Въ количество азота входитъ около 1,3% аргона.

Аргонъ можетъ быть отдѣленъ отъ азота, если полученный изъ воздуха азотъ поглотить раскаленнымъ магніемъ; тогда газъ *аргонъ*, какъ вещество, неспособное соединяться ни съ однимъ изъ извѣстныхъ до сихъ поръ тѣлъ, останется свободнымъ. Опыты Рамзая и Релея показали, что аргона находится въ воздухѣ, по вѣсу, 1,3% [1]).

Анализъ воздуха можно сдѣлать и объемнымъ методомъ. Въ эвдіометръ вводятъ опредѣленный объемъ V воздуха и такое объемное количество $V_1$ водорода, чтобы его было достаточно для соединенія съ кислородомъ воздуха. Производятъ взрывъ посредствомъ пропусканія искры между платиновыми проволоками; водородъ съ кислородомъ соединяются въ жидкую воду; измѣряютъ оставшійся послѣ взрыва объемъ $V_2$. Тогда объемъ газовъ до взрыва есть $V + V_1$; послѣ взрыва объемъ газовъ, пошедшихъ на образованіе воды, будетъ $(V+V_1) - V_2$; треть послѣдняго объема приходится на долю кислорода, потому что, при образованіи воды, 2 объема водорода соединяются съ 1 объемомъ кислорода. Въ 100 объемахъ воздуха содержится 78,06 объемовъ азота, 21,00 об. кислорода и 0,94 об. аргона.

Въ воздухѣ всегда находится въ большемъ или меньшемъ количествѣ влажность, или водяные пары, и углекислый газъ $CO_2$.

---

[1]) Послѣ открытія аргона, Рамзай и Траверсъ нашли въ воздухѣ еще четыре газа: гелій, неонъ, криптонъ и ксенонъ, количество которыхъ въ немъ ничтожно.

Чтобы опредѣлить количество этихъ паровъ, пропускаютъ опредѣленный объемъ воздуха черезъ трубки, наполненныя веществами, хорошо поглощающими влажность; таковыми веществами являются сѣрная кислота, хлористый кальцій и фосфористый ангидридъ; взвѣшивая поглотительный приборъ до и послѣ опыта, мы получаемъ вѣсовое количество водяныхъ паровъ. Обыкновенно показываютъ не абсолютное количество влажности, а *относительное*, т.-е. по отношенію къ тому количеству влажности, которое можетъ насыщать воздухъ при данной температурѣ. Принимаютъ за 100% влажность воздуха, насыщеннаго водяными парами; обыкновенно влажность колеблется между 50% и 70%; ее измѣряютъ посредствомъ приборовъ, называемыхъ гигрометрами.

Для опредѣленія количества углекислоты, которое находится въ воздухѣ, пропускаютъ опредѣленный его объемъ черезъ растворъ щелочи (ѣдкаго кали КНО); угольный ангидридъ соединяется со щелочью, и если взвѣсить поглотительный приборъ до и послѣ опыта, то разность взвѣшиваній дастъ количество углекислаго газа въ воздухѣ. Оно колеблется въ очень незначительныхъ предѣлахъ и составляетъ, по объему, 0,03%, т.-е. 3 объема углекислаго газа находятся въ 10.000 объемахъ воздуха.

Углекислый газъ образуется, главнымъ образомъ, при дыханіи животныхъ, при горѣніи дерева и угля и при окисленіи и гніеніи органическихъ веществъ.

Въ жилыхъ помѣщеніяхъ, плохо провѣтриваемыхъ, количество углекислаго газа можетъ быть гораздо болѣе, чѣмъ на открытомъ воздухѣ. Когда его количество доходитъ до 1%, то такой воздухъ дѣлается, какъ говорятъ, очень тяжкимъ для дыханія. Человѣкъ въ сутки требуетъ для своего дыханія около 1000 литровъ кислорода и выбрасываетъ изъ себя почти такой же объемъ углекислаго газа.

При горѣніи топлива, расходуется изъ воздуха кислородъ, и, взамѣнъ его, выдѣляется углекислый газъ. Несмотря на этотъ постоянный расходъ кислорода и обогащеніе воздуха углекислымъ газомъ, не происходитъ измѣненія состава атмосферы и не замѣчается убыли кислорода. Въ природѣ на ряду съ окислительными процессами идутъ процессы возстановительные, которые совершаются, главнымъ образомъ, въ растительномъ царствѣ.

Зеленыя части растенія, подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта, разлагаютъ поглощаемый ими углекислый газъ на углеродъ, который отлагается въ тѣлѣ растенія въ видѣ различныхъ органическихъ соединеній, и на кислородъ, который выдѣляется въ атмосферу.

Въ составъ воздуха входятъ въ незначительномъ количествѣ другія примѣси, которымъ суждено играть также большую роль въ различныхъ жизненныхъ процессахъ на землѣ. Изъ этихъ примѣсей особое значеніе имѣютъ міазмы, или зародыши различныхъ низшихъ организмовъ, существованіе которыхъ въ воздухѣ было доказано впервые французскимъ ученымъ Пастэромъ. Онъ показалъ, что процессы гніенія и броженія (превращеніе однихъ органическихъ веществъ въ другія) обусловливаются присутствіемъ низшихъ организмовъ, растительныхъ и животныхъ. Ихъ зародыши носятся въ воздухѣ и, попадая въ благопріятную среду, развиваются, размножаются и своей жизненной дѣятельностью порождаютъ различные химическіе процессы.

Такъ, напримѣръ, сладкій виноградный сокъ, будучи оставленъ стоять на воздухѣ, способенъ приходить въ броженіе, т.-е. превращаться въ спиртъ и углекислый газъ. Причина этого броженія заключается въ томъ, что въ виноградномъ сокѣ развивается особаго рода грибокъ, зародыши котораго находятся на кожицѣ винограда, черезъ которую они не могутъ пройти; но стоитъ только раздавить ягоду винограда,—и зародыши попадутъ въ сокъ; тогда начнется разложеніе его сахаристыхъ веществъ на спиртъ и углекислоту, а на днѣ сосуда, гдѣ происходитъ такое броженіе, осядетъ цѣлая колонія грибковъ, извѣстныхъ въ общежитіи подъ именемъ дрождей.

Процессы гніенія и тлѣнія различныхъ остатковъ животныхъ и растеній совершаются также подъ вліяніемъ подобныхъ микроорганизмовъ, и отсюда понятно громадное значеніе послѣднихъ въ природѣ. Въ числѣ этихъ микроорганизмовъ находится множество бактерій, которыя, попадая въ животные организмы, причиняютъ болѣзни, какъ, напримѣръ, холеру, тифъ и т. п. *Число* этихъ микроорганизмовъ въ городахъ доходитъ до очень большой величины, и, чтобы, по возможности, уменьшить ихъ число въ воздухѣ, употребляютъ различныя дезинфекціонныя вещества, напримѣръ, хлоръ, озонъ, которыя ихъ убиваютъ.

# Водородистое соединеніе азота.

## Амміакъ $NH_3$.

Водородъ, подъ вліяніемъ электрическихъ искръ, можетъ вступать съ азотомъ въ соединеніе и образовать амміачный газъ $NH_3$. Однако, слѣдуетъ замѣтить, что такимъ путемъ образуется ничтожное количество амміака, потому что электрическая искра способна, въ свою очередь, разлагать его снова на водородъ и азотъ.

Амміакъ образуется при гніеніи и разложеніи различныхъ органическихъ веществъ, содержащихъ азотъ. Такъ, въ конюшняхъ всегда чувствуется запахъ амміака, вслѣдствіе разложенія мочи и т. п.

При добываніи свѣтильнаго газа на заводахъ, прокаливають каменный уголь, безъ доступа воздуха, въ желѣзныхъ ретортахъ; при этомъ происходитъ разложеніе каменнаго угля; такое разложеніе органическихъ веществъ (безъ доступа воздуха) называется сухой перегонкой. Между продуктами сухой перегонки каменнаго угля находится и амміачный газъ, который образуется изъ азотистыхъ соединеній, находящихся въ каменномъ углѣ, и который содержится растворенньмъ въ водѣ, получаемой при этой перегонкѣ.

Для того, чтобы извлечь изъ этой воды амміакъ, пользуются щелочными свойствами амміака, а именно его способностью соединяться съ кислотами. Обыкновенно амміачную воду насыщають соляной кислотой, и тогда получають амміачную соль соляной кислоты, называемую *нашатыремъ*:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Нашатырь представляетъ собою твердое кристаллическое тѣло и имѣетъ всѣ свойства соли. Чтобы получить амміакъ, надо нашатырь нагрѣть со щелочью; тогда щелочь соединится съ кислотой, а амміакъ выдѣлится свободнымъ.

Здѣсь мы имѣемъ явленіе, подобное добыванію кислоты изъ соли: кислота мало-летучая вытѣсняетъ изъ соли кислоту, болѣе летучую; точно такъ же *не-летучая щелочь вытѣсняетъ изъ соли летучую щелочь—амміакъ.*

Обыкновенно берутъ нашатырь и нагрѣвають его въ колбѣ съ гашеной известью, какъ съ наиболѣе дешевой щелочью:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Выдѣляющійся амміачный газъ нельзя сушить пропусканіемъ черезъ сѣрную кислоту, потому что онъ съ ней соединяется; для высушиванія амміака пропускають его черезъ ѣдкое кали и собираютъ въ цилиндръ надъ ртутью (рис. 30).

Амміакъ есть безцвѣтный газъ, съ сильнымъ ѣдкимъ запахомъ, легко сгущающійся въ жидкость. Въ водѣ амміакъ растворяется въ большомъ количествѣ, съ выдѣленіемъ тепла. Одинъ объемъ воды растворяетъ въ себѣ около 700 объемовъ амміачнаго газа. Такой растворъ называется нашатырнымъ спиртомъ и обладаетъ всѣми свойствами газообразнаго амміака и потому употребляется въ лабораторіяхъ, вмѣсто послѣдняго. Амміакъ неспособенъ горѣть на воздухѣ, но загорается въ струѣ чистаго кислорода. При горѣніи амміака, образуются пары воды, азотъ и нѣкоторое количество окисловъ азота. Газообразный амміакъ, а также и его растворъ окрашиваютъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ; поэтому водный амміакъ представляетъ собою *щелочь*, которая способна соединяться съ кислотами и образовать съ ними соли, называемыя *амміачными солями* и сходныя съ солями металловъ (калія, натрія и т. п.). Амміачныя соли образуются прямымъ соединеніемъ амміака съ кислотами, при чемъ число молекулъ амміака, которое нужно прибавить для образованія средней соли, опредѣляется числомъ

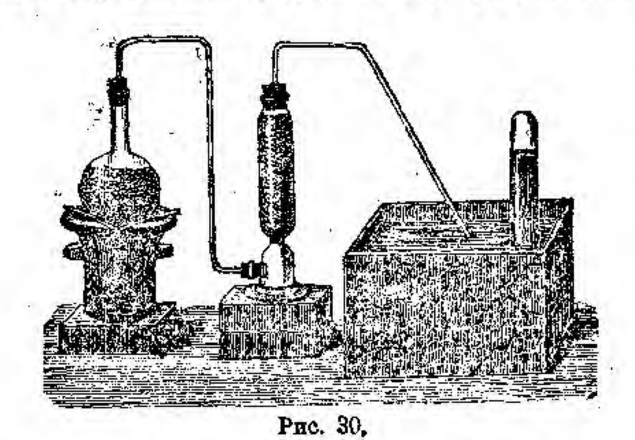


Рис. 30.

атомовъ водорода въ кислотѣ, способнаго замѣщаться металлами, или, какъ уже было говорено, основностью кислоты:

$HCl$ $\qquad\qquad$ $H_2SO_4$

$NH_3 + HCl = (NH_4)Cl \qquad 2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4.$

Эти соли очень сходны съ хлористыми и сѣрнокислыми солями металловъ калія и натрія; :

| | |
|---|---|
| $KCl$ | $K_2SO_4$ |
| $NaCl$ | $Na_2SO_4$ |
| $NH_4Cl$ | $(NH_4)_2SO_4$. |

Изъ приведенныхъ формулъ видно, что въ амміачныхъ соляхъ можно выдѣлить особую группу $NH_4$, которая стоитъ на томъ мѣстѣ, гдѣ въ обѣихъ металлическихъ соляхъ стоитъ металлъ. Эта группа $NH_4$ *называется аммоніемъ*; она въ свободномъ состояніи не существуетъ, но предполагаютъ, что она находится въ амміачныхъ соляхъ, потому что она участвуетъ въ реакціяхъ двойного разложенія, на подобіе металловъ, т.-е. способна мѣняться мѣстами съ металломъ, какъ, напримѣръ:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$
$$NH_4Cl + AgNO_3 = AgCl + NH_4NO_3$$

Существованіе группы аммонія подтверждается еще тѣмъ, что можно получить амальгаму [1]) аммонія, подобную амальгамамъ натрія и калія: способность растворяться въ ртути указываетъ на металлическій характеръ группы аммонія.

Группа аммонія есть группа одновалентная и поэтому способна замѣщать одинъ атомъ водорода;

$$HCl \ . \ . \ . \ NH_4Cl \qquad H_2SO_4 \ . \ . \ . \ (NH_4)_2SO_4.$$

Названія амміачныхъ солей составляются такъ же, какъ и названія металлическихъ солей. Такъ, напримѣръ: аммоній хлористый, аммоній сѣрнокислый и т. д.

Амміакъ, растворяясь въ водѣ, выдѣляетъ большое количество тепла, и это наводитъ на предположеніе, что амміакъ химически соединяется съ водой; а такъ какъ водный растворъ амміака дѣйствуетъ совершенно такъ же, какъ и щелочи, то мы можемъ его уподобить гидратамъ калія, натрія и разсматривать его, какъ *гидратъ аммонія*:

$$NH_3 + H_2O = NH_4(OH); \quad K(OH), \; Na(OH), \; (NH_4)(OH).$$

---

[1]) Амальгамами называются соединенія металловъ со ртутью.

Амміачныя соли отличаются своей летучестью и непрочностью; при накаливаніи онѣ легко могутъ разлагаться на кислоту и амміакъ.

## Кислородныя соединенія азота.

Азотъ образуетъ цѣлый рядъ соединеній съ кислородомъ; въ высшемъ кислородномъ соединеніи азотъ является пятивалентнымъ элементомъ.

$N_2O_5$.... $HNO_3$—азотный ангидридъ, $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$.
$N_2O_4$, или $NO_2$... —двуокись азота.
$N_2O_3$.... $HNO_2$—азотистый ангидридъ, $N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$.
$N_2O_2$, или $NO$...—окись азота.
$N_2O$.....$HNO$—азотноватистый ангидридъ, или закись азота.

Изъ 5 кислородныхъ соединеній азота четыре обладаютъ характеромъ ангидридовъ; для трехъ ангидридовъ: азотнаго, азотистаго и азотноватистаго имѣются соотвѣтствующія кислоты.

Окись азота не имѣетъ ангидридныхъ свойствъ и можетъ быть считаема за окиселъ безразличный.

Всѣ кислородныя соединенія азота суть тѣла эндотермическія, т.-е. образуются съ поглощеніемъ тепла, и потому являются тѣлами *непрочными*, имѣющими болѣе запаса химической энергіи, чѣмъ его имѣется у азота и кислорода, взятыхъ для ихъ образованія. Чтобы произошло соединеніе кислорода съ азотомъ, необходимо въ эту смѣсь газовъ пропускать электрическія искры. Всѣ окислы азота, при избыткѣ кислорода и въ присутствіи воды, превращаются въ азотную кислоту. Обратно: всѣ окислы азота получаются изъ азотной кислоты; поэтому азотная кислота является источникомъ для полученія всѣхъ кислородныхъ соединеній азота.

## Азотная кислота $HNO_3$.

Эта кислота образуется въ природѣ въ ничтожныхъ количествахъ послѣ грозы; вмѣстѣ съ дождевой водой она попадаетъ въ почву, гдѣ, встрѣчая различныя основанія (калія, кальція), образуетъ съ ними азотно-кислыя соли, называемыя *селитрами* и служащія пищею для растеній. Эти селитры образуются въ почвѣ также при разложеніи,

въ присутствіи щелочей, органическихъ веществъ, содержащихъ азотъ, подъ вліяніемъ особыхъ микроорганизмовъ; при гніеніи азотистыхъ соединеній (навоза и т. п.), всегда выдѣляется амміакъ, который окисляется, въ присутствіи щелочей, въ азотную кислоту, а она соединяется съ основаніями, находящимися въ почвѣ, и образуетъ азотнокислыя соли, или селитры. Соль калія азотной кислоты $KNO_3$ называется обыкновенной селитрой, а соль натрія азотной кислоты $NaNO_3$ называется чилійской селитрой, потому что находится въ большихъ количествахъ въ Чили, откуда и привозится въ Европу. Эти залежи чилійской селитры образовались, вѣроятно, какъ продуктъ окисленія животныхъ остатковъ.

Для полученія азотной кислоты на заводахъ берутъ чилійскую селитру и нагрѣваютъ ее съ крѣпкой сѣрной кислотой въ чугунныхъ ретортахъ (рис. 31):

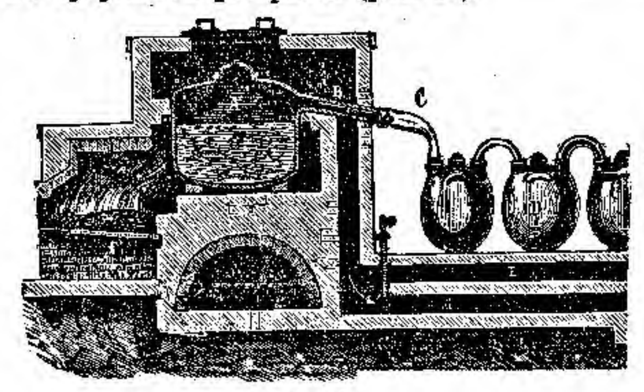



Рис. 31.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

Это уравненіе показываетъ, что здѣсь происходитъ вытѣсненіе азотной кислоты изъ соли посредствомъ менѣе летучей кислоты, т.-е. реакція совершается по той же причинѣ, по какой происходитъ выдѣленіе хлористаго водорода изъ хлористаго натрія: азотная кислота вытѣсняется изъ солей сѣрной кислотой, потому что болѣе летуча, представляя собою жидкость съ точкой кипѣнія 86°.

На рис. (31) буквою C обозначена вставленная въ шейку B реторты A глиняная трубка, въ которой идутъ пары азотной кислоты; изъ этой трубки пары кислоты поступаютъ въ рядъ пріемниковъ D, въ которыхъ происходитъ ихъ сгущеніе.

Кислый сѣрнокислый натрій при накаливаніи можетъ вытѣснять также азотную кислоту изъ селитры:

$$NaHSO_4 + NaNO_3 = HNO_3 + Na_2SO_4.$$

Такъ какъ для этой реакціи требуется сильное нагрѣваніе, при которомъ азотная кислота начинаетъ уже разлагаться, то, въ этомъ случаѣ, получается кислота, окрашенная окислами азота въ желтый цвѣтъ.

За послѣднее время стали стремиться къ полученію азотной кислоты инымъ способомъ, въ которомъ исходнымъ матеріаломъ является *азотъ воздуха*, представляющаго собою неистощимый источникъ этого газа. Опыты, которые были сдѣланы въ этомъ направленіи, привели къ практическимъ результатамъ, и въ настоящее время уже имѣются заводы, изготовляющіе азотную кислоту по этому способу. Идея этого способа заключается въ томъ, что отъ дѣйствія электрической свѣтовой дуги азотъ воздуха окисляется кислородомъ воздуха въ окиселъ азота, называемый окисью азота NO. Эта окись азота, легко (какъ увидимъ ниже) присоединяя кислородъ воздуха, превращается въ двуокись азота $NO_2$, которая, будучи пропущена въ воду, соединяется съ послѣдней и даетъ азотную и азотистую кислоты:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2;$$

азотистая кислота можетъ быть, въ свою очередь, особыми операціями превращена въ азотную, такъ что почти вся окись азота переходитъ въ азотную кислоту.

Практическое осуществленіе этого способа затруднялось тѣмъ, что не удавалось получить надлежащую свѣтовую дугу, черезъ которую можно было бы пропускать большое количество воздуха. Биркеланду и Эйде удалось достигнуть этого: свѣтовую дугу, которая получалась отъ перемѣннаго тока, они помѣстили между полюсами сильнаго электромагнита; при такихъ условіяхъ дуга расширяется въ плоскій дискъ, діаметръ котораго доходитъ до двухъ метровъ, и въ окись азота удается превратить около 2% азота.

Надо замѣтить, что реакція горѣнія азота:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

представляетъ собою реакцію эндотермическую, *обратимую* и подчиняющуюся закону дѣйствія массъ; образованіе окиси

азота наблюдается при температурѣ около 1400°—1500°, а при температурѣ около 2000°—2200° образуется до 1% окиси азота по объему.

Полученіе азотной кислоты изъ азота воздуха требуетъ большого расхода электричества, и потому для пониженія цѣны получаемой азотной кислоты строятъ заводы для ея добыванія вблизи водопадовъ, работу которыхъ можно трансформировать въ необходимую электрическую энергію.

Въ настоящее время весьма озабочены разработкой практики полученія азотной кислоты изъ азота воздуха, такъ какъ полагаютъ, что залежи чилійской селитры сравнительно скоро должны истощиться, а азотная кислота нужна не только какъ матеріалъ для полученія взрывчатыхъ веществъ, но также и какъ удобреніе въ сельскомъ хозяйствѣ.

Чистая азотная кислота представляетъ собою безцвѣтную жидкость, съ т. к. 86° и удѣльнымъ вѣсомъ около 1,5. Она очень непрочна; подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта, она начинаетъ желтѣть, вслѣдствіе разложенія ея на низшіе окислы азота, окрашивающіе ее въ этотъ цвѣтъ; азотная кислота разлагается также и при нагрѣваніи.

Съ водой азотная кислота смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ. Въ лабораторіяхъ и въ продажѣ обыкновенно имѣется азотная кислота, которая содержитъ около 70% кислоты и 30% воды (это подходитъ близко къ составу $2HNO_3 3H_2O$). Если изъ такой кислоты нужно приготовить безводную азотную кислоту, то надо ее смѣшать съ крѣпкой сѣрной кислотой и осторожно перегонять.

Азотная кислота растворяетъ въ себѣ низшіе окислы азота, и, въ такомъ случаѣ, она бываетъ окрашена въ краснобурый цвѣтъ и называется *красной дымящейся кислотой.*

Если безводную азотную кислоту $HNO_3$ нагрѣвать съ фосфорнымъ ангидридомъ $P_2O_5$, то онъ отниметъ отъ нея воду, и получатся азотный ангидридъ и метафосфорная кислота:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2PO_3H.$$

Азотный ангидридъ есть твердое тѣло, которое жадно соединяется съ водой и образуетъ снова азотную кислоту.

Азотная кислота соединяется съ основаніями и гидратами металловъ и даетъ соли, которыя по большей части растворимы въ водѣ:

$$HNO + NaOH = H_2O + NaNO_3;$$
$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 = 2H_2O + Ca(NO_3)_2.$$

Азотная кислота одноосновна, потому что имѣетъ только одинъ гидроксилъ, или одинъ атомъ водорода, способный замѣщаться металломъ. Въ ней азотъ—пятивалентный, что видно изъ слѣдующей формулы строенія:

$$HO-N\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}$$

Азотная кислота есть сильный окислитель, потому что легко отдаетъ свой кислородъ тѣламъ, способнымъ окисляться; уголь горитъ въ азотной кислотѣ, краски обезцвѣчиваются ею; сѣра, фосфоръ, а также почти всѣ металлы (кромѣ золота и платины) окисляются азотной кислотой, а она сама, теряя кислородъ, переходитъ въ низшіе окислы азота. Въ зависимости отъ природы металла, азотная кислота можетъ возстанавливаться до различныхъ окисловъ азота. Такъ, если мы дѣйствуемъ на азотную кислоту мѣдью, то возстановленіе идетъ до окиси азота $NO$; если же дѣйствуемъ на азотную кислоту оловомъ, то получаемъ азотноватый ангидридъ $NO_2$, и т. д.

Въ приводимой ниже таблицѣ указано, въ какіе окислы возстанавливается азотная кислота, при дѣйствіи на нее различныхъ металловъ; въ свою очередь, металлы окисляются азотной кислотой въ окислы, которые съ свободной азотной кислотой даютъ азотнокислыя соли.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zn | возстанавливаетъ | $HNO_3$ въ..$N_2O$; | Zn | окисляется въ | $ZnO$..$Zn(NO_3)_2$ |
| Cu | „ | $HNO_3$ „...$NO$; | Cu | „ | „ $CuO$...$Cu(NO_3)_2$ |
| Ag | „ | $HNO_3$ „...$N_2O_3$; | Ag | „ | „ $Ag_2O$...$AgNO_3$ |
| Sn | „ | $HNO_3$ „...$NO_2$; | Sn | „ | „ $SnO_2$ { оловянный ангидридъ |

Такимъ образомъ, *при дѣйствіи металловъ на азотную кислоту, водорода не выдѣляется.*

## Закись азота $N_2O$.

Закись азота можно получить осторожнымъ нагрѣваніемъ въ ретортѣ азотно-аммоніевой соли:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Азотно-аммоніевая соль легко плавится, и если ее нагрѣвать не очень сильно, то она распадается на закись азота и воду. Нагрѣваніе слѣдуетъ вести осторожно, потому что быстрое разложеніе соли можетъ повлечь за собою взрывъ.

Закись азота—безцвѣтный газъ, довольно легко сгущающійся въ жидкость. Въ закиси азота связь кислорода съ азотомъ настолько непрочна, что тлѣющая лучина въ ней вспыхиваетъ и горитъ, какъ въ кислородѣ.

Вдыханіе закиси азота производитъ вначалѣ опьяненіе, а потомъ безчувственность; за такое свойство закись азота называютъ веселящимъ газомъ.

## Окись азот     О.

Окись азота можетъ быть получена, какъ мы уже видѣли, при дѣйствіи мѣди на азотную кисяоту. Реакцію металла меди на азотную кислоту можно разъяснить посредствомъ двухъ фазъ. Въ первую фазу, происходитъ окисленіе мѣди въ окись мѣди и возстановленіе азотной кислоты въ окись азота:

$$3Cu + 2HNO_3 = 3CuO + 2NO + H_2O.$$

Во вторую фазу, образовавшаяся окись мѣди, какъ основаніе, соединяется съ не вступившей въ реакцію азотной кислотой и образуетъ азотнокислую мѣдь:

$$3CuO + 6HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3H_2O.$$

Если сложимъ оба уравненія, то получимъ уравненіе, выражающее весь процессъ полученія окиси азота и азотнокислой мѣди:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

Окись азота есть газъ *безцвѣтный*. Въ окиси азота кислородъ съ азотомъ связаны болѣе прочно, чѣмъ въ закиси азота. Уголь и сѣра не могутъ горѣть въ атмосферѣ окиси азота, но зажженный фосфоръ горитъ яркимъ свѣтомъ.

Характернѣйшее свойство окиси азота заключается въ томъ, что она *способна прямо соединяться съ кислородомъ* воздуха и давать высшій окисель—*азотноватый ангидридъ*:

$$NO + O = NO_2.$$

Присоединеніе атома кислорода къ окиси азота очень легко замѣтить, потому что оно сопровождается измѣненіемъ цвѣта. Если цилиндръ, наполненный безцвѣтной окисью азота, опрокинуть отверстіемъ кверху, то сейчасъ же можно замѣтить, какъ газъ въ цилиндрѣ начнетъ принимать буроватую окрас-

ку: въ цилиндрѣ на счетъ кислорода воздуха образуется азотноватый ангидридъ $NO_2$, пары котораго имѣютъ бурый цвѣтъ.

## Азотноватый ангидридъ $NO_2$.

Азотноватый ангидридъ легко сгущается въ безцвѣтную жидкость, которая, при охлажденіи до — 10°, обращается въ кристаллическую массу.

Опредѣленіе плотности пара азотноватаго ангидрида, при различныхъ температурахъ, приводитъ къ очень интересному заключенію относительно величины его молекулы. Если мы будемъ опредѣлять плотность пара азотноватаго ангидрида при температурѣ, близкой къ точкѣ его кипѣнія, то, на основаніи вычисленія ($M = 2d$), мы найдемъ, что его частичная формула будетъ $N_2O_4$; если же плотность пара азотноватаго ангидрида опредѣлить при высокой температурѣ, то частичная формула его приметъ видъ $NO_2$, изъ чего заключаемъ, что частицы $N_2O_4$ распадаются, или диссоціирують, на вдвое большее количество простыхъ частицъ:

$$N_2O_4 = NO_2 + NO_2.$$

Слѣдовательно, охлажденный жидкій азотноватый ангидридъ состоитъ изъ *молекулъ* $N_2O_4$, а газообразный (при температурѣ около 150°) только изъ *молекулъ* $NO_2$.

Тѣла, которыя, при одинаковомъ процентномъ составѣ, различаются величиною частицъ, называются *полимерами*, а явленіе образованія такихъ тѣлъ называется *полимеріей*.

Азотноватый ангидридъ съ водой, при обыкновенной температурѣ, превращается въ азотную кислоту и окись азота:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Азотноватый ангидридъ—сильный окислитель. Онъ легко отдаетъ атомъ кислорода, въ особенности въ присутствіи воды, сѣрнистому газу ($SO_2$), окисляя его въ сѣрную кислоту, а самъ возстанавливается въ окись азота:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO.$$

*Теорія камернаго производства сѣрной кислоты* можетъ быть вполнѣ понятна, если сопоставить свойства окиси азота со свойствами азотноватаго ангидрида.

Въ камерномъ процессѣ приготовленія сѣрной кислоты сѣрнистый газъ, въ присутствіи воды, окисляется въ сѣр-

ную кислоту азотноватымъ ангидридомъ, образующимся изъ азотной кислоты:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO.$$

Окись азота на счетъ кислорода воздуха, вдуваемаго въ камеры, превращается опять въ азотноватый ангидридъ.

$$NO + O = NO_2.$$

Послѣдній, въ присутствіи воды, можетъ окислять въ сѣрную кислоту вновь введенный въ камеру сѣрнистый газъ, а самъ превращается въ окись азота, и т. д.

Такимъ образомъ, небольшимъ количествомъ азотной кислоты[1]), въ присутствіи воды и воздуха, мы можемъ окислить большое количество сѣрнистаго газа въ сѣрную кислоту.

## Азотистый ангидридъ $N_2O_3$.

Азотистый ангидридъ образуется при пропусканіи окиси азота въ жидкій и охлажденный до $-21^0$ азотноватый ангидридъ:

$$2NO + 2NO_2 = 2N_2O_3.$$

Онъ представляетъ собою темносинюю жидкость, которая при $-21^0$ уже распадается и выдѣляетъ въ видѣ бурыхъ паровъ смѣсь окиси азота и азотноватаго ангидрида.

*Азотистой кислоты* $HNO_2$ въ свободномъ состояніи не получено, но соли ея извѣстны, какъ, напримѣръ, $KNO_2$, $NaNO_2$, $AgON_2$ и т. д.

Эти соли могутъ быть получаемы изъ азотнокислыхъ солей, при нагрѣваніи послѣднихъ съ веществами, способными отнимать отъ нихъ атомъ кислорода. Такъ, при образованіи сплава селитры со свинцомъ, мы получаемъ азотистокаліевую соль:

$$KNO_3 + Pb = PbO + KNO_2.$$

---

[1]) Въ данномъ процессѣ происходитъ небольшая потеря азотной кислоты, потому что, съ одной стороны, часть окисловъ азота вмѣстѣ съ азотомъ воздуха уносится изъ камеръ, а, съ другой стороны, азотноватый ангидридъ можетъ возстановиться до закиси азота или до азота, которые нельзя перевести въ высшіе окислы азота на счетъ кислорода воздуха.

## Гидроксиламинъ $NH_2(OH)$.

Если мы въ амміакѣ замѣстимъ атомъ водорода гидроксиломъ, то получимъ вещество, называемое *гидроксиламиномъ*, который имѣетъ большое сходство съ амміакомъ, потому что обладаетъ щелочными свойствами. Онъ соединяется прямо съ кислотами и даетъ соли, например ъ:

$NH_2(OH)HCl$ — хлористоводородный гидроксиламинъ.

Онъ можетъ быть полученъ возстановленіемъ азотной кислоты водородомъ въ моментъ выдѣленія:

$$HNO_3 + 3H_2 = NH_3O + 2H_2O.$$

Гидроксиламинъ дѣйствуетъ, какъ сильный возстановитель, при чемъ онъ самъ окисляется въ закись азота.

## Фосфоръ ($P = 31$, $P_4 = 124$).

Фосфоръ есть слѣдующій за азотомъ металлоидъ, имѣющій, подобно ему, высшее водородистое соединеніе $PH_3$ и высшее кислородное—$P_2O_5$.

Фосфоръ принадлежитъ къ числу распространенныхъ на землѣ элементовъ; въ видѣ солей фосфорной кислоты онъ находится во всякой почвѣ, и, хотя ихъ количество въ почвахъ не велико, тѣмъ не менѣе онѣ являются необходимою пищей для растенія. Растеніе не можетъ произрастать въ почвѣ, лишенной фосфорнокислыхъ соединеній.

Изъ растеній фосфорныя соединенія попадаютъ въ тѣло животныхъ, кости которыхъ состоятъ, главнымъ образомъ, изъ кальціевой соли фосфорной кислоты.

Кости представляютъ хорошій исходный матеріалъ для полученія фосфора. Чтобы добыть фосфоръ изъ костей, послѣднія обжигаются для удаленія изъ нихъ органическихъ веществъ; полученная минеральная часть костей состоитъ, главнымъ образомъ, изъ кальціевой соли фосфорной кислоты $Ca_3(PO_4)_2$ [Фосфорная кислота есть $PH_3O_4$, а средняя кальціевая соль напишется, если замѣстить въ двухъ частицахъ кислоты: $2PH_3O_4 = H_6(PO_4)_2$ водородъ металломъ кальціемъ—$Ca_3(PO_4)_2$].

Смѣсь изъ фосфорно-известковой соли, песку ($SiO_2$) и угля нагрѣваютъ въ настоящее время въ электрической печи, при чемъ происходитъ слѣдующая реакція:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 5CO + 2P.$$

Такъ какъ фосфоръ легко загорается на воздухѣ, то пары фосфора, при его полученіи, сгущаются въ особомъ пріемникѣ подъ водой въ жидкость, которую подъ водой же разливаютъ въ трубочки, и въ видѣ палочекъ фосфоръ поступаетъ въ продажу.

Полученный такимъ образомъ фосфоръ есть обыкновенный *желтый кристаллическій фосфоръ*. Онъ представляетъ собою воскообразное ядовитое тѣло, растворимое въ сѣрнистомъ углеродѣ, рѣжущееся ножемъ, легко воспламеняющееся на воздухѣ (при 40°); поэтому необходимо осторожно обращаться съ желтымъ фосфоромъ и хранить его подъ водой; достаточно небольшого тренія, чтобы фосфоръ загорѣлся; на этомъ основано примѣненіе фосфора къ приготовленію спичекъ. При температурѣ около 44°, фосфоръ плавится въ жидкость, которая кипитъ при температурѣ около 290°.

Фосфоръ вступаетъ въ прямое соединеніе съ металлами, сѣрою и хлоромъ.

Въ темнотѣ на воздухѣ фосфоръ свѣтится. Фосфоръ, подобно сѣрѣ, можетъ являться въ нѣсколькихъ аллотропическихъ видоизмѣненіяхъ. Такъ, кромѣ желтаго, существуетъ еще *красный фосфоръ*, который не имѣетъ кристаллическаго строенія, и который поэтому называется аморфнымъ. Красный фосфоръ можетъ быть полученъ изъ желтаго, если послѣдній нагрѣвать въ атмосферѣ углекислаго газа до 290°.

Красный фосфоръ не окисляется на воздухѣ, не свѣтится въ темнотѣ, не ядовитъ и не растворяется въ сѣрнистомъ углеродѣ. Красный фосфоръ, обращаясь, при нагрѣваніи выше 260°, въ паръ и затѣмъ быстро охлаждаясь, превращается снова въ желтый фосфоръ.

Извѣстно еще третье видоизмѣненіе фосфора—металлическій фосфоръ, который отличается еще меньшею энергіей, чѣмъ красный фосфоръ. Онъ получается при нагрѣваніи желтаго фосфора со свинцомъ въ запаянномъ сосудѣ при 400°. Свое названіе онъ получилъ за металлическій блескъ своихъ кристалловъ и за проводимость электричества.

Масса фосфора идетъ для приготовленія спичекъ. На легкой воспламеняемости желтаго фосфора основано примѣненіе его къ приготовленію такъ называемыхъ *сѣрныхъ спичекъ*. Спичечныя палочки окунаютъ въ расплавленную сѣру, а затѣмъ покрываютъ слоемъ желтаго фосфора, который защищаютъ лакомъ отъ кислорода воздуха. При треніи фосфоръ воспламеняется, зажигаетъ сѣру, а эта послѣдняя — дерево.

Шведскія спички не содержатъ въ себѣ вовсе фосфора и потому называются *безопасными*. Головка шведской спички покрыта смѣсью бертоллетовой соли и сѣрнистой сурьмы; на бумажкѣ, наклеенной на коробку, о которую производятъ треніе, помѣщаютъ красный фосфоръ и порошокъ стекла.

Плотность паровъ фосфора по отношенію къ водороду 62. Поэтому вѣсъ частицы фосфора $M = 2 \times 62 = 124$; а такъ какъ атомный вѣсъ фосфора есть 31, то частица фосфора есть $P_4$.

## Водородистыя соединенія фосфора.

Фосфоръ способенъ давать съ водородомъ три соединенія: газообразный фосфористый водородъ $PH_3$, жидкій $P_2H_4$ и твердый $P_4H_2$.

Газообразный фосфористый водородъ отличается наибольшимъ постоянствомъ; что же касается жидкаго фосфористаго водорода, то онъ на воздухѣ воспламеняется.

Для полученія фосфористаго водорода можно взять фосфористый металлъ, напримѣръ, фосфористый кальцій, и облить его соляной кислотой:

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 2PH_3 + 3CaCl_2.$$

Но при этой реакціи, кромѣ газообразнаго фосфористаго водорода, получается также и жидкій фосфористый водородъ; смѣсь этихъ соединеній воспламеняется на воздухѣ сама собой и, сгорая, даетъ фосфорную кислоту въ видѣ красивыхъ бѣлыхъ колецъ.

Фосфористый водородъ $PH_3$ можно получить также въ смѣси съ жидкимъ фосфористымъ водородомъ, при нагрѣваніи раствора ѣдкаго кали съ фосфоромъ:

$$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3PO_2H_2K.$$

На прилагаемомъ рисункѣ (32) показанъ приборъ для полученія фосфористаго водорода. Пузырьки газа, выдѣляющіеся изъ отверстія газоотводной трубки C, погруженной въ ванну съ теплой водой, воспламеняются на воздухѣ и образуютъ поднимающіеся кверху бѣлыя кольца фосфорной кислоты.

Фосфористый водородъ ядовитъ и имѣетъ непріятный чес-

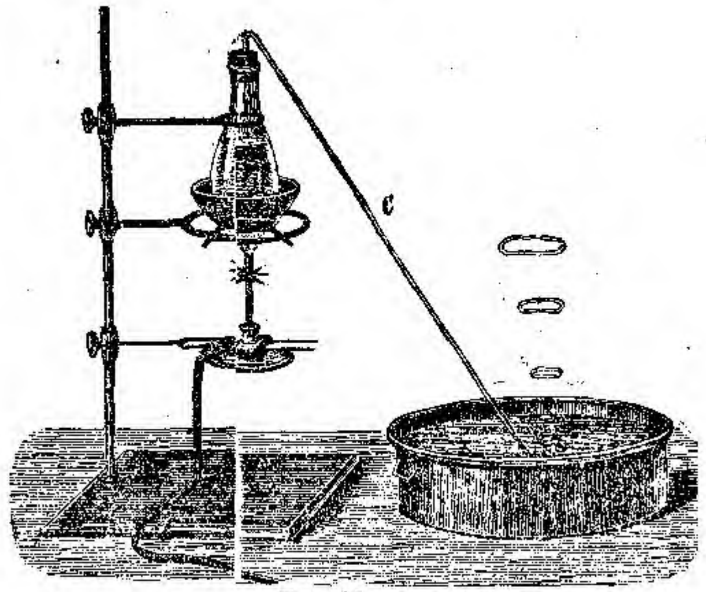



Рис. 32.

ночный запахъ. Въ природѣ онъ образуется при гніеніи органическихъ веществъ, содержащихъ фосфоръ, напримѣръ, рыбъ и т. п.

Фосфористый водородъ $PH_3$ обладаетъ, подобно амміаку, щелочными свойствами, но они у него слабо развиты. Соединяясь съ іодистоводородной кислотой, онъ даетъ соль, называемую *іодистымъ фосфоніемъ*:

$$PH_3 + HJ = PH_4J.$$

Эта соль называется такъ потому, что группа $PH_4$, подобно группѣ $NH_4$, называется *фосфоніемъ*.

## Кислородныя соединенія фосфора.

Фосфоръ образуетъ съ кислородомъ слѣдующія важнѣйшія соединенія:

$P_2O_3$ . . . фосфористый ангидридъ,
$P_2O_5$ . . . фосфорный ангидридъ.

Формулы кислотъ, образуемыхъ фосфоромъ, мы можемъ написать, если въ формулѣ высшаго водородистаго соединенія фосфора послѣдовательно будемъ прибавлять по атому кислорода, подобно тому, какъ мы дѣлали для написанія кислородныхъ соединеній хлора:

$PH_3O$ . . . . . неизвѣстна
$PH_3O_2$ . . . . фосфорноватистая кислота
$PH_3O_3$ . . . . фосфористая „
$PH_3O_4$ . . . . . фосфорная „

Мы разсмотримъ только двѣ послѣднія кислоты и ихъ ангидриды.

Но, прежде чѣмъ приступимъ къ описанію свойствъ и способа полученія кислородныхъ соединеній фосфора, мы ознакомимся съ тѣми правильностями, которыя замѣчаются въ образованіи высшихъ кислородныхъ и водородистыхъ соединеній металлоидовъ.

Сопоставляя формулы высшихъ кислородныхъ кислотъ металлоидовъ между собою, а также съ формулами высшихъ водородистыхъ соединеній ихъ:

$HCl$ . . . . $HClO_4$,$H_2S$ . . . . $H_2SO_4$,$PH_3$ . . . . $PH_3O_4$,

мы замѣчаемъ, что одинъ атомъ металлоида *не можетъ удержать въ соединеніи болѣе четырехъ атомовъ кислорода*; кромѣ того, видно, что *въ высшей кислотѣ* всегда заключается *столько атомовъ водорода*, сколько ихъ находится *въ высшемъ водородистомъ соединеніи.*

Эти правильности распространяются на всѣ металлоиды, и потому, помня ихъ, мы легко можемъ написать высшую кислоту элемента, называемую *нормальной*, или орто-кислотой.

*Чтобы написать нормальную кислоту элемента, надо къ его высшему водородистому соединенію прибавить четыре атома кислорода.*

Если мы отъ кислоты отнимемъ всю воду, то въ результатѣ получимъ ангидридъ; если же отъ кислоты будемъ отнимать только часть воды, то мы будемъ получать кислоты, которыя имѣютъ спеціальныя названія, въ зависимости отъ количества отнятой воды.

*Если отъ молекулы нормальной кислоты мы отнимемъ молекулу воды, то получимъ мета-кислоту.*

Для фосфорной нормальной кислоты имѣемъ:

$PH_3O_4 - H_2O = PHO_3$ . . . . мета-фосфорная кислота.

*Если отъ двухъ молекулъ нормальной кислоты мы отнимемъ молекулу воды, то получится кислота, называемая пиро-кислотою.*

Для фосфорной кислоты имѣемъ:

$2PH_3O_4 - H_2O = P_2H_4O_7$ — пиро-фосфорная кислота.

При изученіи кислородныхъ соединеній азота, мы видѣ-

ли, что нормальной, или орто-азотной кислоты, коей формула должна быть $NH_3O_4$, не существуетъ, и обыкновенно употребляемая азотная кислота есть собственно мета-азотная кислота:

$$H\,O_4 - H_2O = HNO_2.$$

Сѣрная кислота $H_2SO_4$ есть нормальная кислота; кислота $H_2S_2O_7$, содержащаяся, главнымъ образомъ, въ дымящейся сѣрной кислотѣ, есть пиро-сѣрная кислота [1]):

$$2H\,SO_4 - H_2O = H_2S_2O_7.$$

Для облегченія составленія формулъ кислотъ слѣдуетъ всегда имѣть въ виду приведенныя здѣсь правила.

*Фосфорный ангидридъ* $P_2O_5$ образуется при горѣніи фосфора въ избыткѣ кислорода. Онъ представляетъ собою бѣлое снѣгообразное вещество, которое сильно притягиваетъ влагу и жадно соединяется съ водой съ большимъ выдѣленіемъ тепла, при чемъ образуется мета-фосфорная кислота:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3.$$

Фосфорный ангидридъ, вслѣдствіе сильнаго сродства къ водѣ, употребляется для высушиванія газовъ.

*Орто-фосфорная кислота*, или *нормальная фосфорная кислота* $PH_3O_4$, получается окисленіемъ фосфора азотной кислотой. Фосфорная кислота представляетъ собою твердое кристаллическое тѣло, не ядовита и легко растворяется въ водѣ. Соль кальція фосфорной кислоты $Ca_3(PO_4)_2$ входитъ въ составъ костей, а также встрѣчается въ природѣ въ видѣ минераловъ (апатитовъ, фосфоритовъ).

Фосфорная кислота трехосновна; изъ ея формулы строенія:

$$O{=}P\begin{matrix}/OH\\ -OH\\ \backslash OH\end{matrix}$$

видно, что она содержитъ три гидроксила, водородъ которыхъ способенъ замѣщаться металлами. Поэтому возможны три рода солей фосфорной кислоты:

| I. | II. | III. | |
|---|---|---|---|
| $NaH_2PO_4$, | $Na_2HPO_4$, и | $Na_3PO_4$ . . . . . . | $PH_3O_4$; |
| $CaH_4(PO_4)_2$, | $Ca_2H_2(PO_4)_2$ и | $Ca_3(PO_4)_2$ . . . . | $2PH_3O_4$. |

---

[1]) Пиро-кислоты можно также разсматривать, какъ ангидро-кислоты, т. е. какъ соединенія нормальной кислоты съ ангидридомъ, напримѣръ:

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7.$$

Первыя двѣ соли — кислыя, а третьи соли — среднія.

При нагрѣваніи орто-фосфорной кислоты до 260°, она теряетъ элементы воды и превращается въ пиро-фосфорную кислоту:

$$2PH_3O_4 - H_2O = H_4P_2O_7.$$

Пиро-фосфорная кислота есть бѣлое кристаллическое тѣло, растворимое въ водѣ. Въ водномъ растворѣ пиро-фосфорной кислоты, приготовленномъ на холоду, дѣйствительно сохраняется пиро-кислота, потому что изъ него можетъ быть получена серебряная соль пиро-фосфорной кислоты $Ag_4P_2O_7$ въ видѣ бѣлаго осадка, тогда какъ фосфорная кислота образуетъ серебряную соль $Ag_3PO_4$ желтаго цвѣта.

При нагрѣваніи воднаго раствора пиро-фосфорной кислоты, происходитъ присоединеніе къ ней воды и обращеніе ея въ орто-фосфорную кислоту. Пиро-фосфорная кислота четырехосновна. Мета-фосфорная кислота $HPO_3$ получается при прокаливаніи орто-фосфорной или пиро-фосфорной кислоты до 300° въ видѣ стеклообразной массы, растворимой въ водѣ. Растворъ мета-фосфорной кислоты свертываетъ яичный бѣлокъ, чѣмъ она и отличается отъ орто- и пиро-фосфорной кислотъ.

При нагрѣваніи мета-фосфорной кислоты съ водой, она превращается въ орто-фосфорную кислоту.

Слѣдующая кислота фосфора, менѣе богатая кислородомъ, есть фосфористая кислота $PH_3O_3$, которой отвѣчаетъ фосфористый ангидридъ $P_2O_3$; фосфористый ангидридъ, полученный недавно въ видѣ бѣлой рыхлой массы, легко окисляется на воздухѣ въ фосфорный ангидридъ. Фосфористая кислота, несмотря на то, что содержитъ три атома водорода, есть кислота двухосновная; она содержитъ только два гидроксила, водородъ которыхъ можетъ замѣщаться металлами: $POH(OH)_2$.

Фосфористая кислота, какъ мы уже видѣли, говоря о добываніи HJ и BrH, получается изъ галоидныхъ соединеній фосфора, при разложеніи послѣднихъ водой:

$$PCl_3 + 3HOH = 3HCl + PH_3O_3;$$
$$PBr_3 + 3HOH = 3HBr + PH_3O_3.$$

Она способна окисляться въ фосфорную кислоту и потому, во многихъ случаяхъ, дѣйствуетъ, какъ возстановитель.

# Галоидныя соединенія фосфора. Хлорангидриды.

Мы ознакомились съ соединеніями металловъ съ хлоромъ и назвали ихъ солями хлористоводородной кислоты (HCl), потому что они имѣютъ всѣ признаки, которые свойственны солямъ.

Теперь намъ предстоитъ ознакомиться съ соединеніями металлоида *фосфора* съ хлоромъ; эти соединенія, по своему характеру, должны, конечно, отличаться отъ хлористыхъ металловъ, и въ такой же степени, какъ отличаются кислородныя соединенія металловъ отъ таковыхъ же соединеній металлоидовъ.

Соединенія хлора съ металлоидами называются *хлорангидридами*, потому что ихъ можно разсматривать, какъ ангидриды, въ которыхъ атомы кислорода замѣщены атомами хлора. Такъ, у фосфора имѣются ангидриды $P_2O_3$ и $P_2O_5$; замѣстивъ каждый атомъ кислорода двумя атомами хлора, мы получимъ два хлорангидрида фосфора $P_2Cl_6 = 2PCl_3$ и $P_2Cl_{10} = 2PCl_5$: трехлористый фосфоръ и пятихлористый фосфоръ. Подобнымъ образомъ, могутъ существовать соединенія металлоидовъ съ бромомъ, іодомъ и фторомъ; такъ, у фосфора имѣются соединенія: $PBr_3$, $PJ_3$, $PBr_5$, $PF_3$, $PF_5$. Общее названіе соединеній металлоидовъ съ галоидами — *галоидангидриды*.

*Трехлористый фосфоръ* $PCl_3$ получается, если пропускать сухой хлоръ черезъ слегка нагрѣтый фосфоръ; онъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость, съ т. к. около 76°.

Если пропускать избытокъ хлора надъ жидкимъ трехлористымъ фосфоромъ, то послѣдній присоединяетъ еще два атома хлора и обращается въ пятихлористый фосфоръ $PCl_5$—твердое кристаллическое тѣло.

Соединенія фосфора съ другими галоидами получаются тоже прямымъ дѣйствіемъ галоидовъ на фосфоръ.

Характернѣйшее свойство галоидангидридовъ заключается въ томъ, что они легко разлагаются водой. Такъ, если мы возьмемъ трехлористый фосфоръ, то, при дѣйствіи на него воды:

$$PCl_3 + 3H(OH) = 3HCl + P(OH)_3,$$

произойдетъ замѣщеніе атомовъ хлора гидроксильными группами, и образуется фосфористая кислота; хлоръ вмѣстѣ съ

водородомъ воды образуетъ три молекулы хлористаго водорода. Хлорангидридъ настолько чувствителенъ къ водѣ, что если открыть стклянку, въ которой находится треххлористый фосфоръ, то онъ дымитъ, потому что даже водяные пары воздуха уже разлагаютъ хлорангидридъ, при чемъ образуется хлористый водородъ, который и даетъ дымъ. Если взять пятихлористый фосфоръ, то вода, взятая въ небольшомъ количествѣ, будетъ разлагать его:

$$PCl_5 + HOH = POCl_3 + 2HCl,$$

и мы получимъ также хлористый водородъ и еще другой хлорангидридъ, который называется *хлоръ-окисью фосфора*, и который (въ $PCl_5$ два атома хлора замѣнены кислородомъ), при дѣйствіи воды, разлагается:

$$POCl_3 + 3HHO = 3HCl + PO(OH)_3,$$

съ образованіемъ хлористаго водорода и фосфорной кислоты.

Если оба послѣднія уравненія сложить, то получится уравненіе:

$$PCl_5 + 4HHO = 5HCl + PO(OH)_3,$$

которое выражаетъ разложеніе пятихлористаго фосфора при избыткѣ воды.

Разложеніе хлорангидридовъ [1]) водой приводитъ къ полученію кислотъ. Такъ, изъ треххлористаго фосфора образуется фосфористая кислота:

$PCl_3$ . . . . . $P(OH)_3$;$PCl_5$ . . . . . $PO(OH)_3$ . . . . . $POCl_3$,

а изъ пятихлористаго фосфора или хлоръ-окиси фосфора образуется фосфорная кислота. Сопоставляя формулы кислотъ и хлорангидридовъ, мы можемъ притти къ слѣдующему представленію о хлорангидридахъ:

*Хлорангидриды мы можемъ разсматривать, какъ кислоты, въ которыхъ группы гидроксила замѣщены соотвѣтственнымъ числомъ атомовъ хлора.*

*Характерное отличіе хлорангидридовъ* отъ хлористыхъ солей заключается въ томъ, *что они разлагаются водой*, при чемъ выдѣляется хлористый водородъ и образуются соотвѣтственныя кислоты.

---

1) Конечно, все, что говорится о хлорангидридахъ, относится вообще ко всѣмъ галоидангидридамъ, т.-е. къ бромъ, іодъ и фторъ-ангидридамъ.

Но такъ какъ, при раздѣленіи элементовъ на металлы и металлоиды, мы видѣли, что имѣются такіе элементы, которые обладаютъ и металлическими и металлоидальными свойствами, то у такихъ элементовъ нѣтъ и характерныхъ соединеній съ хлоромъ, т.-е. ихъ нельзя отнести ни къ настоящимъ хлорангидридамъ, ни къ хлористымъ солямъ. Вода такія промежуточныя хлористыя соединенія отчасти растворяетъ, а отчасти разлагаетъ. Примѣромъ такихъ хлористыхъ соединеній могутъ служить $AlCl_3$, $SbCl_3$ и т. п.

Держась всегда опредѣленія, даннаго хлорангидридамъ, мы легко можемъ написать хлорангидридъ любой кислоты. Такъ, можетъ быть два хлорангидрида сѣрной кислоты:

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\Big>SO_2\ \ldots\ \begin{matrix}HO\\Cl\end{matrix}\Big>SO_2\ \ldots\ \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\Big>SO_2.$$

Извѣстны хлорангидриды азотной и азотистой кислотъ:

$$NO_2(OH)\ldots NO(OH),\ NO_2Cl\ldots NOCl.$$

Послѣдній хлорангидридъ NOCl называется хлористымъ нитрозиломъ. Онъ образуется вмѣстѣ съ хлоромъ изъ царской водки, которая представляетъ собою смѣсь 3-хъ объемовъ крѣпкой соляной кислоты и 1-го объема азотной кислоты, и которая называется такъ потому, что она, благодаря выдѣляющемуся изъ нея хлору, способна растворять золото и платину:

$$HNO_3+3HCl=Cl_2+NOCl+2H_2O.$$

*Для полученія хлорангидрида надо взять соотвѣтственную кислоту и подѣйствовать на нее другимъ хлорангидридомъ:* или треххлористымъ или пятихлористымъ фосфоромъ. Напримѣръ, для полученія хлорангидрида азотной кислоты берутъ азотную кислоту и $PCl_5$:

$$NO_2(OH)+PCl_5=NO_2Cl+POCl_3+HCl;$$

съ водой хлорангидридъ азотной кислоты опять дастъ азотную кислоту:

$$NO_2Cl+HHO=HNO_3+HCl.$$

## Мышьякъ ($As=75$, $As_4=300$).

Слѣдующій по величинѣ атомнаго вѣса элементъ группы азота есть мышьякъ, хотя и сходный во многихъ отноше-

ніяхъ съ фосфоромъ, но представляющій также и отличія отъ него какъ своимъ металлическимъ видомъ, такъ и нѣкоторыми свойствами своихъ соединеній.

Высшее водородистое соединеніе мышьяка есть $AsH_3$, который не имѣетъ щелочныхъ свойствъ.

Кислородныя соединенія мышьяка имѣютъ такія же формулы, какія принадлежатъ фосфору, а именно: $As_2O_3$ —мышьяковистый ангидридъ и $As_2O_5$—мышьяковый ангидридъ; соотвѣтственныя кислоты ихъ напишутся такъ:

$AsH_3O_4$ . . . . орто-мышьяковая кислота,
$AsH_3O_3$ . . . . мышьяковистая кислота,
$AsH_3O_4—H_2O=AsHO_3$ мета-мышьяковая кислота,
$2AsH_3O_4—H_2O=As_2H_4O_7$ пиро-мышьяковая кислота.

Во всѣхъ кислородныхъ соединеніяхъ мышьякъ есть металлоидъ.

Въ природѣ очень рѣдко встрѣчается свободный мышьякъ; большею частію онъ находится въ соединеніи съ металлами, а также съ сѣрой. Самый распространенный минералъ, содержащій мышьякъ, есть мышьяковистый колчеданъ FeSAs.

Для добыванія свободнаго мышьяка прокаливаютъ мышьяковистый колчеданъ въ печахъ, *безъ доступа воздуха.* Тогда FeS остается на поду печи, а мышьякъ обращается въ пары, сгущающіеся въ твердый мышьякъ, имѣющій металлическій видъ, сѣростальной цвѣтъ и удѣльный вѣсъ 5,7.

При накаливаніи мышьяка на воздухѣ, онъ загорается и горитъ синеватымъ пламенемъ, образуя пары мышьяковистаго ангидрида $As_2O_3$ и распространяя чесночный запахъ.

Если мышьяковистый колчеданъ накаливать въ печахъ, при доступѣ воздуха, то получается мышьяковистый ангидридъ $As_2O_3$, котораго пары охлаждаются въ особыхъ пріемникахъ въ видѣ бѣлаго порошка. За свой цвѣтъ мышьяковистый ангидридъ носитъ въ общежитіи названіе бѣлаго мышьяка.

Мышьяковистый ангидридъ, при прокаливаніи съ углемъ, даетъ металлическій мышьякъ.

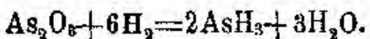
*Мышьяковистый водородъ* $AsH_3$ можетъ быть полученъ подобно тому, какъ получаются сѣрнистый водородъ, фосфорный водородъ и т. п. Берутъ мышьяковистый металлъ и разлагаютъ его кислотой:

$$Zn_3As_2+3H_2SO_4=2AsH_3+3ZnSO_4.$$

Если сплавъ мышьяка съ цинкомъ облить сѣрной кислотой, то выдѣлится газъ *мышьяковистый водородъ*, очень ядовитый, чесночнаго запаха; при накаливаніи онъ легко разлагается на водородъ и мышьякъ, и потому не представляется никакихъ затрудненій узнать его присутствіе даже въ ничтожномъ количествѣ въ другомъ какомъ-либо газѣ.

Способъ, позволяющій открывать малѣйшіе слѣды мышьяка, принадлежитъ Маршу, и потому онъ называется именемъ этого ученаго.

Идея этого способа заключается въ томъ, что различныя соединенія мышьяка, при дѣйствіи водорода in statu nascendi, способны возстанавливаться въ мышьяковистый водородъ, напримѣръ:



$$As_2O_3 + 6H_2 = 2AsH_3 + 3H_2O.$$

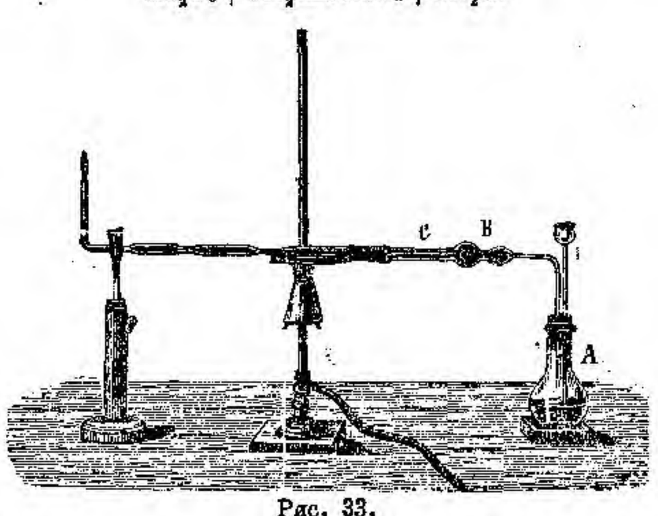



Рис. 33.

Если образовавшійся мышьяковистый водородъ въ смѣси съ избыткомъ водорода пропустить черезъ накаленную стеклянную трубку, то мышьяковистый водородъ разложится на водородъ и на мышьякъ, который отложится въ видѣ зеркала на стѣнкахъ трубки.

Если зажечь смѣсь водорода и мышьяковистаго водорода, то цвѣтъ пламени водорода, въ присутствіи $AsH_3$, будетъ блѣдно-голубоватый; если въ это пламя внести холодную фарфоровую пластинку, то она покроется темными пятнами металлическаго мышьяка (въ пламени происходитъ, главнымъ образомъ, горѣніе водорода, а не мышьяка).

Приборъ Марша (рис. 33) состоитъ изъ стклянки А, въ которой добывается водородъ (изъ цинка и сѣрной кислоты);

въ стклянку бросаютъ то вещество, въ которомъ желаютъ открыть мышьяковистое соединеніе; смѣсь газовъ водорода и мышьяковистаго водорода, высушенная пропусканіемъ черезъ хлористый кальцій (B), проходитъ по тугоплавкой стеклянной трубкѣ C. Для доказательства присутствія мышьяковистаго водорода накаливаютъ въ какомъ-нибудь мѣстѣ стеклянную трубку; въ присутствіи мышьяка, получается металлическое зеркало. Этимъ способомъ пользуются для открытія мышьяка въ случаѣ отравленія.

*Изъ кислородныхъ соединеній* мышьяка заслуживаетъ вниманія *мышьяковистый* ангидридъ $As_2O_3$, получаемый, какъ было уже сказано, при накаливаніи мышьяка и его рудъ при доступѣ воздуха.

Мышьяковистый ангидридъ очень ядовитъ и извѣстенъ какъ въ аморфномъ состояніи (стекловидномъ и фарфоровидномъ), такъ и въ двухъ кристаллическихъ видоизмѣненіяхъ. Мышьяковистый ангидридъ мало растворимъ въ водѣ; водный растворъ его имѣетъ слабую кислую реакцію.

Мышьяковистая кислота $AsH_3O_3$, отвѣчающая ангидриду $As_2O_3$, существуетъ только въ водномъ растворѣ, при выпариваніи котораго выдѣляется ея ангидридъ. Она трехосновна и, слѣдовательно, имѣетъ три атома водорода, которые могутъ замѣщаться металлами, напр.: $Ag_3AsO_3$.

Мышьяковистый ангидридъ $As_2O_3$, при окисленіи азотной кислотой или бертоллетовой солью, переходитъ въ мышьяковый ангидридъ $As_2O_5$, которому отвѣчаетъ орто-мышьяковая кислота $AsH_3O_4$.

Мышьякъ, подобно фосфору, способенъ соединяться съ галоидами; только у мышьяка извѣстны преимущественно трехгалоидныя соединенія.

Треххлористый мышьякъ $AsCl_3$ можетъ быть полученъ раствореніемъ мышьяковистаго ангидрида въ соляной кислотѣ:

$$As_2O_3+6HCl=2AsCl_3+3H_2O.$$

Эта реакція указываетъ на проявленіе въ мышьякѣ металлическихъ свойствъ, потому что она подобна полученію хлористыхъ металловъ. Треххлористый мышьякъ представляетъ собою жидкость, дымящуюся на воздухѣ, и имѣетъ свойства хлорангидрида:

$$AsCl_3 \ldots . As(OH)_3.$$

Но если его разлагать водой, то можно замѣтить, что въ небольшомъ количествѣ воды хлористый мышьякъ растворяется безъ измѣненія (подобно хлористымъ солямъ); большое же количество воды разлагаетъ его, съ выдѣленіемъ мышьяковистой кислоты. Хлористый мышьякъ имѣетъ какъ бы промежуточныя свойства: ему присущи свойства отчасти хлористаго металла, отчасти хлорангидрида.

*Сѣрнистыя соединенія мышьяка* напишутся прямо по кислороднымъ соединеніямъ, если въ послѣднихъ, вмѣсто каждаго атома кислорода, поставить атомъ сѣры:

$$As_2O_3 \; . \; . \; . \; . \; As_2S_3 \qquad As_2O_5 \; . \; . \; . \; . \; As_2S_5.$$

Эти сѣрнистыя соединенія имѣютъ характеръ кислотный и называются *тіо-ангидридами;* съ сѣрнистыми щелочами они способны давать *сульфо-соли* (смотри о сѣроводородѣ):

$As_2S_5 + 3K_2S = 2K_3AsS_4$ — сульфо-мышьяково-каліевая соль,
$As_2O_5 + 3K_2O = 2K_3AsO_4$ — мышьяково-каліевая соль.

## Сурьма ($Sb = 120$).

Въ слѣдующемъ элементѣ группы азота, сурьмѣ, еще болѣе выступаютъ металлическія свойства; она, по внѣшнему виду, походитъ на металлы и способна, подобно имъ, образовать сплавы. Но, несмотря на такое большое сходство сурьмы, по внѣшнему виду, съ металлами, въ ея соединеніяхъ сохранилось достаточное количество свойствъ, которыя заставляютъ считать ее аналогомъ мышьяка и фосфора. Въ нѣкоторыхъ сурьмяныхъ соединеніяхъ, какъ увидимъ, сурьма играетъ роль металла; въ другихъ же соединеніяхъ сурьма является металлоидомъ.

Всѣ водородистыя и кислородныя соединенія сурьмы имѣютъ однѣ и тѣ же формулы, которыя присущи мышьяку:

$SbH_3$ — водородистая сурьма,
$SbH_3O_4$ — орто-сурьмяная кислота,
$SbH_3O_3$ — гидратъ окиси сурьмы,
$2SbH_3O_4 - 3H_2O = Sb_2O_5$ — сурьмяный ангидридъ,
$2SbH_3O_3 - 3H_2O = Sb_2O_3$ — окись сурьмы,
$SbH_3O_4 - H_2O = SbHO_3$ — мета-сурьмяная кислота,
$2SbH_3O_4 - H_2O = Sb_2H_4O_7$ — пиро- « «

Низшее кислородное соединеніе сурьмы $Sb_2O_3$ имѣетъ главнымъ образомъ, основныя свойства и называется окисью

сурьмы; соединеніе его съ водой даетъ не кислоту, а гидратъ сурьмы $Sb(OH)_3$. Въ этихъ соединеніяхъ сурьма, имѣя основной характеръ, играетъ роль металла. Въ высшемъ кислородномъ соединеніи $Sb_2O_5$ сурьма есть металлоидъ; всѣ отвѣчающія этому ангидриду кислоты очень похожи, по своимъ свойствамъ, на соотвѣтственныя кислоты мышьяка.

Въ природѣ сурьма находится, главнымъ образомъ, въ видѣ сѣрнистой сурьмы, называемой *сурьмянымъ блескомъ*, или *антимоніемъ*. Для полученія сурьмы сѣрнистую сурьму обжигаютъ при доступѣ воздуха, при чемъ сѣра выгораетъ, а сурьма окисляется въ бѣлый порошокъ $Sb_2O_3$. Окись сурьмы накаливаютъ съ углемъ, и сурьма получается въ металлическомъ видѣ.

Сурьма имѣетъ синевато-бѣлый цвѣтъ и сильный блескъ; на воздухѣ, при обыкновенной температурѣ, она не измѣняется, но при накаливаніи она загорается и даетъ бѣлые пары, не имѣющіе запаха и состоящіе изъ окиси сурьмы. Она плавится при $+430^0$ и имѣетъ удѣльный вѣсъ 6,7.

Сурьма образуетъ со свинцомъ и съ оловомъ сплавы, употребляющіеся для отливки типографскаго шрифта, а также для приданія твердости шрапнельнымъ пулямъ.

*Сурьмянистый водородъ* $SbH_3$ имѣетъ полное сходство съ мышьяковистымъ водородомъ и получается точно такимъ же путемъ, какъ и водородъ мышьяковистый. При накаливаніи онъ также разлагается на водородъ и металлическую сурьму, которая на стѣнкахъ стеклянной трубки или на фарфоровой пластинкѣ даетъ металлическое зеркало. Чтобы отличить мышьяковистый водородъ отъ сурьмянистаго, употребляютъ растворъ хлорноватисто-натріевой соли $NaClO$, которая растворяетъ только мышьяковое зеркало.

*Хлористыя соединенія сурьмы* существуютъ въ обоихъ типахъ: $SbCl_3$ и $SbCl_5$.

Въ трехxлористой сурьмѣ, получающейся прямо горѣніемъ сурьмы въ хлорѣ или раствореніемъ окиси сурьмы въ соляной кислотѣ:

$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O,$$

еще болѣе видны свойства хлористаго металла, хотя, при разложеніи хлористой сурьмы большимъ количествомъ воды, замѣчается проявленіе свойствъ хлорангидрида.

Пятихлористая сурьма $SbCl_5$ представляетъ собою жидкость и есть настоящій хлорангидридъ. Она легко разлагается, съ выдѣленіемъ двухъ атомовъ хлора, превращаясь въ треххлористую сурьму.

Сѣрнистыя соединенія сурьмы суть: $Sb_2S_3$ и $Sb_2S_5$; трехсѣрнистая сурьма не обладаетъ характеромъ тіо-ангидрида и потому не способна растворяться въ сѣрнистыхъ щелочахъ. Мы видимъ, что во всѣхъ соединеніяхъ формы $SbX_3$ сурьма играетъ роль металла: $Sb_2O_3$—основаніе, $SbCl_3$—хлористый металлъ, $Sb_2S_3$—сѣрнистый металлъ. Въ формѣ $SbX_5$ сурьма металлоидъ: $Sb_2O_5$ — ангидридъ, $SbCl_5$ — хлорангидридъ и $Sb_2S_5$ — тіо-ангидридъ, потому что растворяется въ сѣрнистыхъ щелочахъ и образуетъ, подобно пятисѣрнистому мышьяку, сульфо-соли.

## **Висмутъ** ($Bi = 208$).

Въ послѣднемъ элементѣ группы азота, висмутѣ, имѣющемъ большой атомный вѣсъ, выражены одни металлическія свойства, и только въ высшемъ его кислородномъ соединеніи $Bi_2O_5$, въ висмутовомъ ангидридѣ, имѣются слабыя кислыя свойства. Другое кислородное соединеніе висмута $Bi_2O_3$ есть основаніе. Водородистаго висмута $BiH_3$ неизвѣстно.

При сопоставленіи элементовъ группы азота, мы еще разъ замѣчаемъ, что, съ увеличеніемъ атомнаго вѣса, происходитъ убываніе металлоидальныхъ свойствъ, и, взамѣнъ ихъ, появляются свойства металлическія. Это легко прослѣдить: 1) на внѣшнемъ видѣ самихъ элементовъ, 2) на характерѣ ихъ кислородныхъ соединеній, 3) на свойствахъ ихъ хлористыхъ соединеній и 4) иногда на свойствахъ сѣрнистыхъ соединеній.

Въ природѣ висмутъ встрѣчается довольно рѣдко, и притомъ въ малыхъ количествахъ, чаще всего въ самородномъ состояніи. Изъ рудъ висмутъ извлекается простымъ выплавленіемъ. Удѣльный вѣсъ висмута—около 10. Плавится онъ при 268° и употребляется для приготовленія сплавовъ.

## **Химическій эквивалентъ. Опредѣленіе атомныхъ вѣсовъ.**

Мы назвали атомомъ *наименьшее количество простого тѣла, входящее въ составъ молекулы.*

Въ молекулѣ сѣрной кислоты $H_2SO_4$ находится два атома водорода, которые могутъ быть замѣщаемы различными металлами; въ зависимости отъ природы металловъ, однимъ атомомъ ихъ замѣщается въ кислотѣ или одинъ атомъ водорода, или два атома, или три и т. д.

Такъ, если мы возьмемъ металлъ натрій и будемъ имъ дѣйствовать на сѣрную кислоту, то опытъ покажетъ, что одинъ его атомъ, вѣсящій 23 вѣсовыхъ единицы (по сравненію съ атомомъ водорода, вѣсъ котораго принятъ за единицу), вступитъ въ молекулу сѣрной кислоты вмѣсто одного атома водорода; если мы измѣримъ въ реакціи:

$$\underset{\text{23 вѣс. един.}}{Na} + \underset{\text{98 вѣс. един.}}{H_2SO_4} = NaHSO_4 + \underset{\text{1 вѣс. един.}}{H}$$

количество выдѣленнаго водорода, то оно окажется равнымъ одной вѣсовой единицѣ. Слѣдовательно, одну вѣсовую единицу водорода могутъ замѣстить *23 вѣсовыхъ единицы натрія.*

Если возьмемъ металлъ кальцій, котораго атомный вѣсъ 40, то, при дѣйствіи его на молекулу сѣрной кислоты, мы получимъ двѣ вѣсовыхъ единицы водорода:

$$\underset{\text{40 вѣс. един.}}{Ca} + \underset{\text{98 вѣс. един.}}{H_2SO_4} = CaSO_4 + \underset{\text{2 вѣс. един.}}{H_2}$$

Металлъ кальцій есть элементъ двухвалентный: онъ замѣщаетъ два атома водорода; одна же вѣсовая единица водорода можетъ быть замѣщена *20 вѣсовыми единицами кальція.*

Разсуждая такимъ же образомъ для металла алюминія, у котораго атомный вѣсъ есть 27, и зная что

$$\underset{\text{2×27 вѣс. един.}}{2Al} + \underset{\text{3×98 вѣс. един.}}{3H_2SO_4} = Al_2(SO_4)_3 + \underset{\text{6 вѣс. един.}}{3H_2},$$

мы найдемъ, что одна вѣсовая единица водорода можетъ быть замѣщена *девятью вѣсов. единицами алюминія.*

Эти величины: 23 для натрія, 20 для кальція, 9 для алюминія и т. д. называются *эквивалентными* [1]) *вѣсами,* или, просто, *химическими эквивалентами.*

*Эквивалентнымъ вѣсомъ, или химическимъ эквивалентомъ, какого-либо элемента называется то вѣсовое количество его, которое способно замѣстить одну вѣсовую единицу водорода.*

---

[1]) Эквивалентный, по-русски значитъ равноцѣнный, или равнозначащій.

*Для элементовъ одновалентныхъ* (натрія, калія, серебра и др.) эквивалентный вѣсъ равенъ атомному вѣсу.

*Для элементовъ двухвалентныхъ* эквивалентный вѣсъ равенъ атомному вѣсу, дѣленному пополамъ. Такъ, у кальція эквивалентный вѣсъ $= \frac{40}{2} = 20$.

Вообще, для всякаго многовалентнаго элемента его *эквивалентный вѣсъ E равенъ атомному вѣсу A, раздѣленному на показателя валентности* n:

$$E = \frac{A}{n}.$$

Такъ, эквивалентный вѣсъ желѣза равняется $\frac{56}{3} = 18{,}7$ вѣс. един., потому что его атомный вѣсъ есть 56, и оно трехвалентно. У алюминія $E = \frac{27}{3} = 9$ вѣс. един.

Атомный вѣсъ элементовъ есть величина относительная. Мы не въ состояніи опредѣлять вѣса самихъ атомовъ, а можемъ только узнавать, въ какомъ отношеніи они находятся другъ къ другу. Принявъ вѣсъ атома какого-нибудь элемента за единицу, мы можемъ выразить въ этой единицѣ вѣса всѣхъ другихъ атомовъ, т.-е. посредствомъ числа показать, во сколько разъ атомъ даннаго элемента тяжеле атома, вѣсъ котораго былъ принятъ за единицу.

Въ настоящее время за основаніе, при опредѣленіи атомныхъ вѣсовъ, принимаютъ атомъ кислорода, коего вѣсъ считаютъ равнымъ 16 вѣсовымъ единицамъ, при чемъ атомный вѣсъ водорода оказывается близкимъ къ единицѣ, и потому для простоты полагаютъ, что $H = 1$.

Для опредѣленія атомнаго вѣса каждаго изъ другихъ элементовъ можно пользоваться его кислороднымъ или водородистымъ соединеніями, составъ которыхъ точно извѣстенъ.

Такъ, напримѣръ, если мы знаемъ, что алмазъ, представляющій собою чистый углеродъ, сгорая обращается въ углекислый газъ $CO_2$, и опытъ даетъ намъ возможность опредѣлить, сколько изъ взятаго вѣсового количества алмаза получается, по вѣсу, углекислоты, то мы легко можемъ вычислить, по пропорціи:

$$x : 32 = A : B,$$

*атомный вѣсъ углерода x,* потому что остальныя три числа въ этой пропорціи будутъ намъ извѣстны. Въ этой пропорціи 32=2×16 есть вѣсъ 2 атомовъ кислорода, входящихъ въ составъ молекулы углекислоты $CO_2$, A—вѣсъ взятаго для опыта алмаза, B=C—A есть вѣсъ кислорода, который пошелъ на сгораніе алмаза, и который опредѣляется, какъ разность между вѣсомъ образовавшейся углекислоты (C) и вѣсомъ взятаго для сожженія алмаза (A).

Изъ опытовъ было найдено, что 300,02 вѣсов. частей алмаза соединяются съ 800 вѣсов. частями кислорода, откуда:

$$x:32=300:800, \text{ а}$$

$$x=\frac{300\,.\,32}{800}=12\ldots \text{ атомный вѣсъ углерода.}$$

Такимъ путемъ мы можемъ опредѣлить изъ воды $H_2O$ атомный вѣсъ водорода и т. д. Но, чтобы имѣть возможность правильно опредѣлять атомные вѣса элементовъ, необходимо знать составъ и молекулярныя формулы тѣхъ сложныхъ соединеній, въ которыя входитъ данный элементъ.

Знать составъ и молекулярную формулу сложнаго тѣла— это значитъ знать вѣсъ его молекулы; молекулярные вѣса соединеній опредѣляются, по закону Авогадро-Жерара, изъ плотностей паровъ соединеній: *молекулярный вѣсъ равенъ удвоенной плотности пара.* И потому для всѣхъ тѣхъ элементовъ, у которыхъ имѣются соединенія, способныя обращаться въ паръ, мы можемъ опредѣлить ихъ атомные вѣса совершенно правильно.

До этого закона въ химіи не существовало критерія для повѣрки вѣсовъ молекулъ и, слѣдовательно, молекулярныхъ химическихъ формулъ, и потому атомные вѣса многихъ элементовъ были опредѣлены невѣрно, и понятія объ атомномъ и эквивалентномъ вѣсахъ часто смѣшивались.

Такъ, для углерода былъ принятъ атомный вѣсъ 6, для кальція принимался атомный вѣсъ 20, равный эквивалентному вѣсу. Въ настоящее время въ законѣ Авогадро-Жерара мы имѣемъ хорошій методъ для опредѣленія и повѣрки атомныхъ вѣсовъ. Однако, этотъ методъ, приложимый къ тѣмъ случаямъ, когда данное соединеніе способно обращаться въ паръ, неприложимъ къ опредѣленію атомныхъ вѣсовъ такихъ элементовъ, у которыхъ соединенія, необходимыя для этого опредѣленія, не способны обращаться въ пары. Но къ такимъ элементамъ приложимъ общій методъ,

посредствомъ котораго мы можемъ опредѣлять и повѣрять атомные вѣса всѣхъ вообще элементовъ. Онъ основывается на опредѣленіи теплоемкости тѣлъ.

Подъ теплоемкостью тѣла подразумѣваютъ то количество тепла, которое потребно для того, чтобы нагрѣть одну вѣсовую единицу тѣла на одинъ градусъ Цельсія. Для различиыхъ простыхъ тѣлъ теплоемкость имѣетъ разныя величины. Но если теплоемкость простого тѣла умножимъ на его атомный вѣсъ, то получимъ произведеніе, выражающее атомную теплоемкость, т.-е. количество тепла, необходимое для того, чтобы нагрѣть атомъ простого тѣла на одинъ градусъ.

Опытъ показалъ, что такія произведенія для многихъ простыхъ тѣлъ очень близки другъ къ другу и колеблются въ узкихъ предѣлахъ, что видно изъ слѣдующей таблицы, гдѣ A—атомный вѣсъ, a Q—теплоемкость:

| | Na | Ca | P | Fe | Br | Mg |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 23 | 40 | 31 | 56 | 80 | 24 |
| Q | 0,293 | 0,170 | 0,202 | 0,112 | 0,084 | 0,245 |
| AQ | *6,75* | *6,8* | *6,26* | *6,27* | *6,74* | *5,88.* |

Эта таблица показываетъ, что *произведеніе теплоемкости элемента на атомный вѣсъ есть величина постоянная и равняется около 6,4* (колеблется отъ 5,7 до 6,8). Это правило составляетъ *законъ Дюлонга и Пти*:

$$A.Q=6,4.$$

Если мы опредѣлимъ теплоемкость элемента, то явится возможность судить съ достаточною приближенностью о томъ, вѣрно ли былъ опредѣленъ атомный вѣсъ элемента. Такъ, напримѣръ, прежде изъ соединеній кальція былъ опредѣленъ его атомный вѣсъ равнымъ 20; кальцій признавали за элементъ одновалентный и полагали, что у него эквивалентный вѣсъ равенъ атомному.

Но его теплоемкость равняется 0,170; умноживъ ее на 20, мы получимъ 3,4, т.-е. почти вдвое меньше числа 6,4, которое установлено закономъ Дюлонга и Пти; поэтому атомный вѣсъ 20 для кальція невѣренъ; надо принять атомный вѣсъ для кальція вдвое больше, т.-е. 40, и считать, что кальцій есть элементъ двухвалентный.

# Формы химическихъ соединеній. Періодическій законъ Менделѣева.

Чтобы облегчить изученіе элементовъ, необходимо *систематизировать* ихъ, т.-е. разбить ихъ на такія группы, въ которыя входили бы элементы, сходные по своимъ физическимъ и химическимъ свойствамъ.

Но, чтобы составить такую классификацію элементовъ, мы должны выбрать какой-нибудь существенный и всѣмъ элементамъ принадлежащій признакъ, по которому легко можно было бы опредѣлять сходство или различіе элементовъ между собою.

Выбранный признакъ, или свойство элементовъ, на которомъ мы желаемъ построить классификацію элементовъ, долженъ удовлетворять опредѣленнымъ условіямъ, а именно: 1) быть измѣряемымъ, 2) принадлежать всѣмъ элементамъ и 3) быть главнѣйшимъ, т.-е. такимъ, чтобы отъ него зависѣли всѣ остальныя свойства элементовъ.

Къ числу измѣряемыхъ признаковъ для элементовъ или ихъ соединеній могутъ быть отнесены слѣдующіе: 1) *кристаллическая форма*, 2) *форма солеобразныхъ ихъ соединеній* и 3) *измѣненіе массы, или вѣса, атомовъ элементовъ, въ сравненіи съ измѣненіями остальныхъ ихъ свойствъ.*

Разберемъ послѣдовательно каждый изъ этихъ признаковъ, и тогда легко будетъ видѣть, какой изъ нихъ надо взять для составленія классификаціи элементовъ.

Элементы и ихъ соединенія способны образовать кристаллическія формы. Еще въ началѣ прошлаго столѣтія было замѣчено, что каждому соединенію присуща особая кристаллическая форма: сходственныя соединенія образуютъ и сходственныя кристаллическія формы. Такъ, напримѣръ, если мы возьмемъ фосфорную и мышьяковую кислоту $PH_3O_4$ и $AsH_3O_4$, то соотвѣтствующія имъ соли однихъ и тѣхъ же металловъ будутъ давать кристаллы, очень сходные между собою. А такъ какъ составъ солей ихъ одинаковъ, то можно заключить, что *сами элементы фосфоръ и мышьякъ сходны между собою*.

Такія соединенія, которыя одинаковы по своему составу (т.-е. имѣютъ, кромѣ одного, всѣ остальные элементы общими), у которыхъ кристаллическая форма одинакова, и которыя способны изъ растворовъ, если они находятся вмѣ-

стѣ, выдѣляться въ однородныхъ кристаллахъ, называются *изоморфными соединеніями* Если двѣ какія-нибудь соли изоморфны, то, смѣшавъ растворы этихъ двухъ солей, мы получимъ кристаллы, въ составъ которыхъ будутъ входить обѣ эти соли.

Этимъ обстоятельствомъ давно уже пользовались въ химіи, чтобы опредѣлять сходство и различіе элементовъ. Но очень часто случается, что данное соединеніе способно имѣть двѣ или нѣсколько кристаллическихъ формъ, т.-е. быть *диморфнымъ* или *полиморфнымъ*; кромѣ того, есть еще и другія явленія, которыя усложняютъ установленіе отношенія между составомъ и кристаллической формой тѣла, а потому этотъ признакъ не можетъ служить для безусловнаго и постояннаго сужденія о сходствѣ элементовъ.

*Разнообразнѣйшія соединенія, которыя образуютъ элементы,* могутъ быть сведены къ немногимъ основнымъ формамъ.

Признакомъ для отнесенія даннаго соединенія къ той или другой основной формѣ служитъ валентность элемента.

Въ настоящее время мы имѣемъ измѣненіе валентности отъ 1 до 8, и, слѣдовательно, число основныхъ формъ будетъ 8. Если принять, что X обозначаетъ элементъ одновалентный, а *R*—элементъ, съ нимъ соединяемый, то получится *8 основныхъ формъ:*

$$RX_1,\ RX_2,\ RX_3,\ RX_4,\ RX_5,\ RX_6,\ RX_7,\ RX_8.$$

Каждый изъ элементовъ, по своимъ соединеніямъ, отвѣчаетъ одной изъ этихъ формъ. Напримѣръ, металлъ Ca, по своимъ соединеніямъ, отвѣчаетъ второй формѣ, потому что онъ образуетъ соединенія: $CaCl_2$, $CaF_2$, $CaSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, въ которыхъ Ca—двухвалентный элементъ.

Отъ этихъ формъ легко перейти къ высшимъ кислороднымъ соединеніямъ; надо только помнить, что кислородъ есть двухвалентный элементъ:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R_2O$, | $R_2O_2$, | $R_2O_3$, | $R_2O_4$, | $R_2O_5$, | $R_2O_6$, | $R_2O_7$, | $R_2O_8$ |
| | $RO$ | | $RO_2$ | | $RO_3$ | | $RO_4$ |
| — | — | — | $RH_4$ | $RH_3$ | $RH_2$ | $RH$ | — |

Элементы, принадлежащіе къ первымъ тремъ формамъ, неспособны образовать съ водородомъ соединенія; начиная съ четвертой формы, т.-е. съ четырехвалентныхъ элементовъ,

имѣются соединенія съ водородомъ, и мы замѣчаемъ, что, чѣмъ болѣе *элементъ удерживаетъ кислорода, тѣмъ съ меньшимъ числомъ атомовъ водорода онъ соединяется. Сумма валентностей по отношенію къ водороду и кислороду равна всегда 8.*

Изъ сопоставленія кислородныхъ соединеній элементовъ съ ихъ водородистыми соединеніями можно видѣть, что валентность по отношенію къ водороду и кислороду не одинакова.

По отношенію къ водороду валентность элемента можно считать *величиной* постоянной; такъ, напримѣръ, Cl и S образуютъ только такія соединенія съ водородомъ, въ которыхъ хлоръ всегда одновалентенъ, а сѣра двухвалентна; относительно же кислорода валентность для каждаго элемента является перемѣнной величиной, при чемъ она достигаетъ всегда извѣстнаго *maximum'a*; для хлора она измѣняется отъ 1 до 7; для фосфора она доходитъ до 5, для сѣры до 6 и т. д.

Поэтому валентность не есть свойство, подобное атомному вѣсу; она зависитъ отъ природы соединяющихся тѣлъ и отъ условій, при которыхъ происходитъ соединеніе.

Написанныя 8 формъ кислородныхъ соединеній охватываютъ собою всѣ извѣстныя солеобразныя соединенія элементовъ, и потому мы можемъ всѣ элементы раздѣлить на восемь группъ, при чемъ каждая группа элементовъ будетъ принадлежать къ одной изъ 8 основныхъ формъ. Такъ какъ высшее кислородное соединеніе, какъ это не разъ было говорено, является важнѣйшимъ соединеніемъ для элемента, позволяющимъ судить о характерѣ другихъ его соединеній, то необходимо разсмотрѣть свойства всѣхъ восьми солеобразныхъ основныхъ формъ:

$R_2O$ [гидраты — $R(OH)$, соли — $RX_1$] есть, главнымъ образомъ, основной окиселъ; элементы, образующіе этотъ окиселъ, суть металлы; исключенія очень рѣдки.

$RO$ [гидраты — $R(OH)_2$, соли — $RX_2$] есть также основной окиселъ, только основныя свойства его развиты слабѣе, чѣмъ у предыдущей формы; элементы, отвѣчающіе формѣ $RO$, суть металлы.

$R_2O_3$ [гидраты — $R(OH)_3$, соли—$RX_3$] — слабые основные окислы и кислотные окислы; поэтому нѣкоторые окислы называются промежуточными окислами ($Al_2O_3$, $Sb_2O_3$).

$R_2O_4$, $RO_2$ [гидраты — $R(OH)_4$ — $RH_2O_3$, соли $RX_4$] — слабые кислотные окислы; если имѣются у нихъ основныя свойства, то они слабо развиты; также много имѣется среди нихъ промежуточныхъ окисловъ.

$R_2O_5$ (гидраты—$RH_3O_4$)—кислотные окислы, дающіе съ водою кислоты.

$R_2O_6$ и $RO_3$ (гидраты — $RH_2O_4$) — настоящіе ангидриды; окислы же съ основнымъ характеромъ здѣсь составляютъ исключеніе.

$R_2O_7$ (гидраты — $RHO_4$) — также настоящіе ангидриды.

$R_2O_8$ и $RO_4$—извѣстны только осміевый и рутеновый ангидриды.

Если раздѣлимъ всѣ элементы на 8 группъ, согласно ихъ высшимъ кислороднымъ соединеніямъ, то мы замѣтимъ, что въ одну и ту же группу попадутъ элементы, хотя и сходные по своимъ кислороднымъ формамъ, но различные по остальнымъ своимъ свойствамъ. Такъ, напримѣръ, у сѣры, какъ мы знаемъ, высшее кислородное соединеніе есть $SO_3$—сѣрный ангидридъ,—и потому мы должны помѣстить ее въ шестую группу, которая имѣетъ высшую кислородную форму $RO_3$, или $RX_6$. Но есть другой элементъ—хромъ, образующій хромовый ангидридъ $CrO_3$, сходный, по формѣ, съ $SO_3$, и потому хромъ долженъ быть поставленъ въ ту же, шестую, группу; между тѣмъ, сѣра и хромъ различаются между собою другими свойствами, хотя бы, напримѣръ, тѣмъ, что сѣра—настоящій металлоидъ, а хромъ—настоящій металлъ, похожій на желѣзо.

Можно было бы привести не мало подобныхъ случаевъ, и потому классификація элементовъ, по однѣмъ только формамъ ихъ солеобразныхъ соединеній, отличается неполнотою и недостаточно опредѣляетъ сходство и различіе элементовъ.

При изученіи первыхъ трехъ группъ элементовъ, которые принадлежатъ, по формамъ своихъ высшихъ кислородныхъ соединеній, къ 7-ой, 6-ой и 5-ой группамъ, мы уже видѣли, что *измѣненіе свойствъ элементовъ происходитъ въ зависимости отъ величины ихъ атомнаго вѣса.* Такъ и должно быть, потому что масса вещества есть главнѣйшее свойство, отъ котораго должны зависѣть всѣ остальныя физико-химическія свойства тѣлъ, а потому является въ высшей степени интереснымъ прослѣдить для

всѣхъ элементовъ, какъ измѣняются какія-либо свойства элементовъ, въ зависимости отъ ихъ атомныхъ вѣсовъ.

Чтобы отмѣтить измѣненіе свойствъ элементовъ, въ зависимости отъ величины ихъ атомнаго вѣса, надо выбрать какое-нибудь свойство, напримѣръ, валентность, или, что все равно, формы ихъ кислородныхъ соединеній, и написать послѣдовательно всѣ элементы въ рядъ, по величинѣ ихъ атомнаго вѣса:

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H = 1 | | | | | | | |
| Li = 7 | Be = 9 | B = 11 | C = 12 | *N = 14* | *O = 16* | *F = 19* | — |
| Na = 23 | Mg = 24 | Al = 27 | Si = 28 | *P = 31* | *S = 32* | *Cl = 35,2* | — |
| K = 39 | Ca = 40 | Sc = 44 | Ti = 48 | *V = 51* | Cr = 52 | Mn = 55 | Fe = 56 |
| Cu = 63 | Zn = 65 | Ga = 70 | Ge = 72 | *As = 75* | *Se = 79* | *Br = 80* | |
| Rb = 86 | Sr = 87 | Y = 89 | Zr = 90 | Nb = 94 | Mo = 96 | | |
| Ag = 108 | Cd = 112 | In = 113 | Sn = 119 | *Sb = 120* | *Te = 126* | *J = 126* | |

Если мы будемъ писать элементы, по величинѣ ихъ атомнаго вѣса, въ возрастающемъ порядкѣ, то замѣтимъ, что, по мѣрѣ увеличенія этого вѣса, валентность элементовъ послѣдовательно увеличивается до элемента натрія. У натрія же валентность оказывается равною единицѣ, несмотря на то, что у предшествующаго ему элемента фтора валентность достигаетъ семи. При дальнѣйшемъ увеличеніи атомнаго вѣса, опять замѣчается *правильное возрастаніе валентности*, но тоже до извѣстнаго предѣла: у калія опять валентность есть единица, а затѣмъ она начинаетъ снова увеличиваться, и т. д.

Изъ написанной таблицы элементовъ уже можно видѣть періодическое измѣненіе свойствъ элементовъ, въ зависимости отъ ихъ атомныхъ вѣсовъ. Это и составляетъ сущность періодическаго закона, открытаго въ 1869 году профессоромъ Д. И. Менделѣевымъ. Законъ этотъ читается такъ: *свойства простыхъ тѣлъ, а также формы и свойства ихъ соединеній находятся въ періодической зависимости* (или, выражаясь алгебраически, образуютъ періодическую функцію) *отъ величины ихъ атомныхъ вѣсовъ.*

Изъ приведенной таблицы элементовъ уже видна ихъ классификація, потому что сходные элементы, каковы: галоиды, элементы группы кислорода, элементы группы азота, находятся въ одниxъ столбцахъ и имѣютъ одинаковую высшую по отношенію къ кислороду валентность, и т. д.

Д. И. Менделѣевъ на основаніи періодическаго закона построилъ таблицу элементовъ, которая приведена ниже и называется *періодической системой элементовъ.* Чтобы видѣть періодическое измѣненіе свойствъ элементовъ, имъ было выбрано одно изъ главныхъ свойствъ элементовъ, а именно кислородныя формы элементовъ. Такъ какъ кислородныхъ формъ, сообразно числу валентностей, 8, то мы видимъ въ таблицѣ 8 группъ; въ первой группѣ помѣщаются элементы одновалентные, и ихъ кислородная форма—$R_2O$; во второй группѣ находятся двухвалентные элементы, и ихъ кислородная форма—$RO$, и т. д. Элементы располагаются въ 12 рядовъ, при чемъ элементы, находящіеся въ четныхъ и нечетныхъ рядахъ, различаются своими свойствами, хотя имѣютъ одинаковую кислородную форму. Такъ, можно замѣтить въ таблицѣ, что элементы, стоящіе въ четныхъ рядахъ—металлы, а въ нечетныхъ—большею частію металлоиды. Поэтому совокупность четнаго ряда съ нечетнымъ образуетъ періодъ; число періодовъ 6.

Каждый періодъ начинается съ металловъ, а оканчивается металлоидами, а между ними заключаются переходные элементы. Такъ, напримѣръ, въ первомъ періодѣ, въ началѣ его, стоитъ литій, а въ концѣ періода хлоръ; во второмъ періодѣ, въ началѣ его, стоитъ калій, а въ концѣ бромъ, и т. д.

Элементы четныхъ или нечетныхъ рядовъ сходны между собою, т.-е. представляютъ собою *аналоги*, и образуютъ *естественныя группы*; таковы, напримѣръ, группа кислорода, группа галоидовъ и т. д.

Въ первыхъ трехъ рядахъ находятся элементы съ малыми атомными вѣсами, обладающіе особыми свойствами и названные Менделѣевымъ *типическими*.

При изученіи элементовъ необходимо всегда пользоваться упомянутой періодической таблицей, потому что положеніе въ ней любого элемента даетъ возможность *предвидѣть* и выводить его признаки изъ свойствъ его аналоговъ, т.-е. элементовъ, стоящихъ въ рядахъ одинаковой съ нимъ значности, и изъ свойствъ элементовъ, близкихъ къ нему по своимъ атомнымъ вѣсамъ и стоящихъ по сосѣдству въ одномъ и томъ же ряду. Чтобы читать свойства элемента по періодической таблицѣ, надо всегда имѣть въ виду слѣдующее:

1) Валентность элемента, въ высшемъ окислѣ, опредѣляется группой, въ которой онъ находится; такъ, элементъ,

стоящій въ 7-й группѣ,— семивалентный, въ третьей группѣ—трехвалентный.

Форма и характеръ высшаго кислороднаго соединенія элемента опредѣляются также группой, въ которой элементъ находится.

Въ каждомъ періодѣ находится два ряда: четный и нечетный; такъ какъ періодъ начинается съ металловъ, а оканчивается металлоидами, то элементы, стоящіе въ четныхъ рядахъ, болѣе металлы, а элементы нечетныхъ рядовъ—болѣе металлоиды.

*Кислородныя соединенія элементовъ четныхъ рядовъ имѣютъ болѣе основной характеръ*, чѣмъ *окислы элементовъ нечетныхъ рядовъ*, которымъ присущъ *болѣе кислотный характеръ*. Кромѣ того, кислотный характеръ окисловъ принадлежитъ и элементамъ четныхъ рядовъ, съ малымъ атомнымъ вѣсомъ; окислы же элементовъ нечетныхъ рядовъ, съ большимъ атомнымъ вѣсомъ, имѣютъ болѣе основной характеръ.

Такимъ образомъ, каждый элементъ, находящійся въ періодической таблицѣ, опредѣляется координатами: *группой*, обозначаемой римской цыфрой, и *рядомъ*, обозначаемымъ арабской цыфрой. Такъ, напримѣръ, сѣра S (VI, 3) стоитъ въ шестой группѣ, въ третьемъ ряду. Чтобы рѣшить вопросъ о характерѣ ея высшаго кислороднаго соединенія, надо имѣть въ виду *формулу окисла, рядъ* и *величину атомнаго вѣса*. Для сѣры всѣ эти величины слагаются такъ, что она металлоидъ, а ея высшее кислородное соединеніе есть настоящій ангидридъ.

2) Чтобы пользоваться періодической таблицей при изученіи элементовъ, необходимо, послѣ опредѣленія положенія изучаемаго элемента въ таблицѣ, сопоставить его съ аналогами, т.-е. съ элементами, находлщиися въ одинаковыхъ съ нимъ, по значенію, рядахъ, т.-е. четныхъ или нечетныхъ. Но такъ какъ измѣненіе свойствъ элементовъ находится въ зависимости отъ величины ихъ атомнаго вѣса, то для болѣе полнаго выясненія характера изучаемаго элемента надо принять во вниманіе и свойства его сосѣдей, т.-е. элементовъ, стоящихъ съ нимъ въ одномъ ряду, но принадлежащихъ къ сосѣднимъ группамъ.

Если обозначимъ черезъ X элементъ изучаемый, черезъ $X_1$ и $X_2$ его аналоги, а черезъ $Y_1$ и $Y_{11}$ его сосѣдей, то величина атомнаго вѣса, а ревио и физическія свойства эле-

мента X могутъ быть выражены, какъ среднее ариѳметическое:

$$X = \frac{1}{4} (X_1 + X_3 + Y_1 + Y_{111}).$$

Напримѣръ, если взять мышьякъ (V, 5), то его аналоги—P (V, 3) и Sb (V, 7), его сосѣди—Ge (германій, IV, 5) и Se (VI, 5); атомный вѣсъ мышьяка будетъ 75, его водородистое соединеніе $AsH_3$ будетъ сходно съ фосфористымъ и сурьмянистымъ водородомъ и отличается отъ водородистаго германія и селенистаго водорода составомъ ($GeH_4$, $AsH_3$, $SeH_2$), какъ этого требуетъ положеніе мышьяка въ періодической таблицѣ.

Такія сопоставленія свойствъ элементовъ, *при помощи періодическаго закона, даютъ возможность предугадывать свойства неизвѣстныхъ еще элементовъ.*

Менделѣевъ, послѣ открытія своего закона, предугадалъ свойства трехъ, тогда еще неизвѣстныхъ, элементовъ. Въ скоромъ времени эти элементы были найдены и изучены; они названы именами тѣхъ странъ, гдѣ были впервые открыты; эти элементы суть: галлій, германій и скандій. Въ этомъ обстоятельствѣ слѣдуетъ видѣть подтвержденіе значенія періодическаго закона.

3) Водородистыя соединенія существуютъ только для элементовъ нечетныхъ рядовъ и высшихъ группъ, начиная съ четвертой.

4) Въ періодическомъ законѣ должно видѣть новое средство для повѣрки атомныхъ вѣсовъ. До сихъ поръ мы могли повѣрять атомные вѣса элементовъ посредствомъ законовъ Авогадро-Жерара и Дюлонга и Пти. Періодическій законъ показалъ, что атомные вѣса нѣкоторыхъ элементовъ были опредѣлены невѣрно, и Менделѣевъ, опираясь на свою періодическую систему, исправилъ атомные вѣса многихъ элементовъ, каковы: индій, уранъ и другіе, для которыхъ не находилось мѣста въ этой таблицѣ.

Выведенныя изъ періодическаго закона слѣдствія показываютъ, что періодическій законъ далъ возможность построить естественную классификацію элементовъ, позволяющую гораздо легче, чѣмъ прежде, изучать химическіе элементы и видѣть сходство и различіе элементовъ тамъ, гдѣ они ускользали ранѣе отъ нашего вниманія.

## Періодическая система элементовъ Менделѣева.

| | Группа 0. | Группа I. | Группа II. | Группа III. | Груп. IV. | Группа V. | Груп. VI. | Груп. VII. | Группа VIII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Высшій соляной окиселъ. | — | $R_2O$. | $RO(R_2O_2)$. | $R_2O_3$. | $RO_2(R_2O_4)$ | $R_2O_5$. | $RO_3(R_2O_6)$ | $R_2O_7$. | $RO_4(R_2O_8)$. |
| Высшее водородное соединеніе. | — | — | — | — | RH. | $RH_3$. | $RH_2$. | RH. | — |
| **Ряды.** | | | | | | | | | |
| 1-й . . . . . . . . | — | H 1 | — | — | — | — | — | — | |
| 2-й . . . . . . . . | He 4 | Li 7 | Be 9 | B 11 | C 12 | N 14 | O 16 | F 19 | |
| 3-й . . . . . . . . | Ne 20 | Na 23 | Mg 24 | Al 27 | Si 28 | P 31 | S 32 | Cl 35,5 | |
| 4-й . . . . . . . . | Ar 38 | K 39 | Ca 40 | Sc 44 | Ti 48 | V 51 | Cr 52 | Mn 55 | Fe 56 Co 59,5 Ni 59 |
| 5-й . . . . . . . . | — | Cu 63 | Zn 65 | Ga 70 | Ge 72 | As 75 | Se 79 | Br 80 | |
| 6-й . . . . . . . . | Kr 82 | Rb 85,5 | Sr 87,6 | Y 89 | Zr 90 | Nb 94 | Mo 96 | — | Ru 102 Rh 103 Pd 106,5 |
| 7-й . . . . . . . . | — | Ag 108 | Cd 112 | In 114 | Sn 119 | Sb 120 | Te 127 | J 127 | |
| 8-й . . . . . . . . | X 128 | Cs 133 | Ba 137 | La 139 | Ce 140 | — | — | — | |
| 9-й . . . . . . . . | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 10-й . . . . . . . . | — | — | — | Yb 173 | — | Ta 183 | W 184 | — | Os 191 Ir 193 Pt 194,9 |
| 11-й . . . . . . . . | — | Au 197 | Hg 200 | Tl 204 | Pb 207 | Bi 208 | — | — | |
| 12-й . . . . . . . . | — | — | Rd 225 | — | Th 232 | — | U 239 | — | |

Дальнѣйшее изложеніе будетъ согласовано съ группами періодической системы, при чемъ будетъ обращено вниманіе на выясненіе свойствъ элементовъ, въ зависимости отъ положенія ихъ въ этой системѣ.

Въ періодической системѣ, кромѣ 8 группъ, помѣщена еще такъ называемая *нулевая группа,* въ которую входятъ вновь открытые элементы: гелій, неонъ, аргонъ, криптонъ и ксенонъ, отличающіеся своей инертностью и неспособностью вступать въ какія-либо соединенія съ другими элементами. Эти новые элементы въ періодической системѣ находятся въ началѣ періодовъ, и ихъ положеніе въ нулевой группѣ между галоидами—элементами электроотрицательными—и щелочными металлами—элементами электроположительными—вполнѣ оправдывается тѣмъ, что они имѣютъ нулевой электрохимическій характеръ, и ихъ химическая энергія должна быть=0.

## IV ГРУППА ПЕРІОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Углеродъ. C — 12.
Кремній . Si — 28,3
Олово. . Sn — 118,8
Свинецъ . Pb — 206,4.

То постепенное измѣненіе физическихъ и химическихъ свойствъ, какое наблюдалось уже ранѣе въ группахъ элементовъ, по мѣрѣ возрастанія ихъ атомныхъ вѣсовъ, отчетливо замѣчается и здѣсь. Углеродъ и кремній, низшіе по атомнымъ вѣсамъ элементы, представляютъ собою металлоиды и въ своихъ химическихъ соединеніяхъ имѣютъ, хотя и слабо, но ясно выраженную, кислотную природу. Олово же и свинецъ представляютъ собою уже настоящіе металлы и по своей химической природѣ значительно отличаются отъ прадыдущихъ элементовъ; и если олово является еще элементомъ съ промежуточными химическими свойствами, то у свинца въ важнѣйшихъ соединеніяхъ ясно преобладаетъ природа основная. Всѣ элементы этой группы имѣютъ высшій окиселъ формы $RO_2$, обладающій ангидридными свойствами; водородистое же соединеніе формы $RH_4$ существуетъ только у углерода и кремнія.

# Углеродъ.

Углеродъ представляетъ собою одинъ изъ самыхъ распространенныхъ въ природѣ элементовъ и отличается большимъ богатствомъ и разнообразіемъ принадлежащихъ ему соединеній. Въ соединеніяхъ съ водородомъ и кислородомъ онъ является главной и необходимой составной частью многочисленныхъ и крайне разнообразныхъ тѣлъ растительнаго и животнаго царства, основнымъ признакомъ которыхъ является способность при нагрѣваніи обугливаться и затѣмъ вполнѣ сгорать. Имъ очень богаты многія полезныя ископаемыя—торфъ, каменный уголь, нефть и всѣ вообще, примѣняемые въ настоящее время, виды топлива, обезпечивающіе дѣятельность безчисленныхъ фабрикъ и заводовъ.

Наконецъ, въ соединеніи съ кислородомъ и металломъ кальціемъ углеродъ образуетъ цѣлый рядъ минераловъ (известнякъ, мраморъ, мѣлъ и др.), имѣющихъ одинъ и тотъ же химическій составъ $CaCO_3$ и обладающихъ способностью легко разлагаться при накаливаніи, съ выдѣленіемъ углекислаго газа:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Въ свободномъ состояніи углеродъ встрѣчается въ природѣ сравнительно рѣдко и извѣстенъ въ двухъ кристаллическихъ видоизмѣненіяхъ—*алмазъ* и *графитъ* и одномъ аморфномъ, входящемъ въ составъ цѣлаго ряда разнообразныхъ углей.

*Алмазъ* встрѣчается только въ немногихъ мѣстахъ земного шара и наиболѣе богатыя мѣсторожденія его находятся въ Остъ-Индіи, на островѣ Борнео и Южной Африкѣ. Природные алмазы имѣютъ кристаллическую форму, прозрачны и безцвѣтны или окрашены въ различные цвѣта; хотя и рѣдко, но встрѣчаются также совершенно непрозрачные и черные, какъ уголь, алмазы.

Алмазъ обладаетъ сильнымъ блескомъ и лучепреломленіемъ и изо всѣхъ тѣлъ наибольшей твердостью; удѣльный вѣсъ его 3,5. Во всѣхъ извѣстныхъ растворителяхъ алмазъ совершенно нерастворимъ. При нагрѣваніи въ вольтовой дугѣ онъ размягчается и переходитъ, безъ измѣненія своего вѣса, въ черное графитовидное вещество; при сильномъ же накаливаніи (до 700—800° С.) въ струѣ кислорода совершенно сгораетъ, превращаясь въ углекислый газъ $CO_2$.

Въ нешлифованномъ видѣ алмазы примѣняются для рѣзанія, шлифованія и буренія различныхъ твердыхъ матеріаловъ; въ шлифованномъ же видѣ алмазъ называется брилліантомъ и примѣняется, какъ наиболѣе драгоцѣнный камень, для украшенія.

Въ послѣднее время было сдѣлано не мало попытокъ искусственнаго приготовленія алмазовъ изъ аморфнаго угля, которыя основываются на способности его растворяться въ нѣкоторыхъ расплавленныхъ металлахъ (желѣзѣ, серебрѣ) и при охлажденіи въ извѣстныхъ условіяхъ выдѣляться изъ этихъ растворовъ въ кристаллическомъ состояніи. Съ этою цѣлью расплавленное желѣзо, содержащее углеродъ, вливается небольшими порціями въ мѣдную формочку, охлаждаемую водой, при чемъ оно мгновенно застываетъ; если потомъ растворить полученные кусочки желѣза въ какой-нибудь кислотѣ, получается очень небольшой остатокъ, состоящій изъ мельчайшихъ кристалликовъ алмаза. Опыты эти имѣютъ пока чисто теоретическій интересъ.

*Графитъ* представляетъ собою второе кристаллическое видоизмѣненіе углерода, въ природѣ распространенное уже въ довольно значительныхъ массахъ. Самородный графитъ встрѣчается въ Россіи—въ Алтайскихъ горахъ (алиберовскій) и въ Печерскомъ краѣ,—въ Богеміи и на островѣ Цейлонѣ. Иногда онъ встрѣчается въ кристаллическомъ состояніи въ видѣ шестигранныхъ пластинокъ, чаще же въ видѣ аморфной сплошной массы стально-сѣраго цвѣта, удѣльнаго вѣса 2,25; подобно алмазу онъ ни въ чемъ не растворимъ, отличается большой огнеупорностью и можетъ быть сожженъ только при сильномъ накаливаніи въ воздухѣ или кислородѣ, превращаясь также въ углекислый газъ.

Въ чистомъ видѣ графитъ очень мягокъ и примѣняется для приготовленія карандашей; кромѣ того, въ смѣси съ глиной онъ употребляется для приготовленія огнеупорныхъ тиглей для плавки стали и другихъ металловъ.

Искусственное образованіе графита наблюдается при медленномъ остываніи расплавленнаго чугуна (желѣзо, содержащее около 4%—5% углерода); при этомъ углеродъ, находившійся въ растворенномъ состояніи въ жидкомъ желѣзѣ, раньше, чѣмъ желѣзо успѣетъ затвердѣть, выдѣляется отчасти въ видѣ пластинокъ графита и придаетъ излому чугуна сѣрый цвѣтъ. Растворяя такой чугунъ въ какой-нибудь

кислотѣ, можно отдѣлить образовавшійся графитъ въ видѣ сѣраго кристаллическаго порошка.

При прямомъ накаливаніи аморфнаго угля при температурѣ вольтовой дуги (около 2500°—3000°) онъ тоже отчасти переходитъ въ графитъ, который является, такимъ образомъ, наиболѣе устойчивой при высокихъ температурахъ формой углерода.

По своей химической природѣ графитъ существенно отличается отъ алмаза въ отношеніи своей способности окисляться подъ дѣйствіемъ смѣси азотной кислоты и бертоллетовой соли въ такъ называемую графитовую кислоту, въ видѣ твердаго кристаллическаго вещества.

Способность аморфнаго угля переходить въ извѣстныхъ условіяхъ въ алмазъ и графитъ, а также переходъ алмаза въ графитовидное видоизмѣненіе ясно показываютъ, что всѣ эти формы свободнаго углерода представляютъ собою *аллотропическія видоизмѣненія* его, обладающія различнымъ составомъ своихъ молекулъ изъ однихъ и тѣхъ же атомовъ углерода,—подобно тому, какъ это имѣетъ мѣсто для фосфора и сѣры; нужно думать при этомъ, что углеродъ во всѣхъ трехъ видоизмѣненіяхъ обладаетъ молекулой очень сложнаго состава. Къ такому заключенію приводитъ прежде всего физическая природа углерода, представляющаго собою совершенно неплавкое и нелетучее тѣло. Кромѣ того, имѣется много очень сложныхъ органическихъ соединеній, содержащихъ въ молекулѣ ихъ до $C_{30}$...$C_{40}$... и больше, существованіе которыхъ только и можно объяснить способностью атомовъ углерода къ взаимному соединенію въ очень большомъ числѣ ихъ. Такимъ образомъ, молекула углерода во всѣхъ его трехъ видоизмѣненіяхъ можетъ быть представлена въ видѣ $C_n$, гдѣ n имѣетъ очень большія и пока еще совершенно неизвѣстныя величины.

*Аморфный углеродъ* встрѣчается въ цѣломъ рядѣ *углей*, которые представляютъ собою продуктъ обугливанія, или разложенія посредствомъ нагрѣванія различныхъ углеродистыхъ органическихъ веществъ. Названіе углей зависитъ отъ ихъ происхожденія, при чемъ извѣстны—уголь древесный, газовый, костяной, животный и затѣмъ цѣлый рядъ ископаемыхъ углей, куда относятся бурый уголь, каменный уголь и антрацитъ. Всѣ эти угли, кромѣ аморфнаго углерода, содержатъ постороннія примѣси, количество и характеръ которыхъ находятся въ зависимости отъ происхожде-

нія и степени обугливанія, или разложенія исходнаго вещества.

Однимъ изъ наиболѣе чистыхъ представителей аморфнаго углерода является *сажа*, получаемая сожиганіемъ, при маломъ доступѣ воздуха, богатыхъ углеродомъ веществъ— смолы, скипидара и т. д.

Аморфный углеродъ въ чистомъ видѣ представляетъ собою черное, некристаллическое тѣло уд. вѣса 1,5; онъ ни въ чемъ нерастворимъ и при накаливаніи до очень высокой температуры совершенно не плавится, едва размягчаясь при температурѣ вольтовой дуги. Смѣсь азотной кислоты и бертоллетовой соли уже при обыкновенной температурѣ окисляетъ всѣ виды угля въ бурыя, растворимыя въ водѣ вещества.

*Древесный уголь*, при достаточной степени обжиганія дерева, представляетъ собою тоже вещество, очень близкое къ чистому аморфному углероду. Для полученія его древесина, состоящая въ главной массѣ изъ клѣтчатки $C_6H_{10}O_5$, подвергается такъ называемой *сухой перегонкѣ*, т. е. накаливанію безъ доступа воздуха. Болѣе простые сорта угля получаются прямо обжиганіемъ дровъ въ кучахъ, покрытыхъ, для уменьшенія доступа воздуха, землей и дерномъ; болѣе же чистые сорта, примѣняемые, напримѣръ, для пороха, получаются накаливаніемъ дровъ въ закрытыхъ желѣзныхъ ретортахъ. При этомъ, благодаря отсутствію кислорода, древесина горѣть не можетъ и подъ вліяніемъ жара разлагается, съ образованіемъ изъ элементовъ ея цѣлаго ряда разнообразныхъ продуктовъ въ видѣ горючаго газа (25% всей массы древесины), смолы и водянистой жидкости (50%), содержащей въ себѣ уксусную кислоту и древесный спиртъ, и наконецъ угля (25%). Для приготовленія хорошаго, чистаго угля пользуются обыкновенно лиственными породами дерева — ольхой, дубомъ, березой; при этомъ образуется больше водянистой жидкости и мало сравнительно смолы. Хвойныя деревья при сухой перегонкѣ даютъ довольно много смолистой жидкости, называемой дегтемъ.

Въ большихъ, заводскихъ размѣрахъ сухая перегонка примѣняется для добыванія изъ каменнаго угля свѣтильнаго газа; при этомъ одна тонна каменнаго угля даетъ около 280 куб. метровъ газа, состоящаго въ главной массѣ изъ

водорода (50% по объему), болотнаго газа $CH_4$ (33%) и окиси углерода $CO$ (8%).

Древесный уголь получается обыкновенно въ видѣ черной, блестящей массы, напоминающей по строенію обжигавшійся продуктъ; благодаря своему пористому строенію, онъ обладаетъ способностью сильно поглощать газы; такъ, 1 объемъ его поглощаетъ 9 объемовъ кислорода, 55 объемовъ сѣрнистаго водорода и 90 объемовъ амміака.

*Газовый уголь*, получаемый какъ твердый остатокъ отъ сухой перегонки каменнаго угля, имѣетъ видъ плотной, темносѣрой массы и обладаетъ хорошей электропроводностью, вслѣдствіе чего находитъ себѣ примѣненіе въ фабрикаціи углей для электрическихъ дуговыхъ лампъ.

*Костяной уголь*, получаемый обжиганіемъ костей, обладаетъ въ значительной степени способностью поглощать красящія вещества, почему онъ и находитъ обширное примѣненіе въ техникѣ (на сахарныхъ заводахъ) и химическихъ лабораторіяхъ для обезцвѣчиванія окрашенныхъ растворовъ. Этой же способностью обладаетъ и животный уголь (изъ крови), всегда содержащій въ себѣ много азота.

Образованіе обширныхъ залежей *ископаемыхъ углей* объясняется медленнымъ разложеніемъ остатковъ растительности отдаленныхъ, геологическихъ эпохъ, совершавшимся подъ землей при маломъ доступѣ воздуха.

Оставаясь на поверхности земли, всѣ вещества растительнаго и животнаго происхожденія подвергаются гніенію, которое совершается при участіи кислорода воздуха и приводитъ къ образованію углекислаго газа, воды и нѣкоторыхъ другихъ, болѣе или менѣе сложныхъ продуктовъ разложенія. Если же вещества эти скрыты подъ землей, предохраняющей ихъ отъ соприкосновенія съ воздухомъ, разложеніе ихъ идетъ очень медленно и напоминаетъ отчасти сухую перегонку; часть элементовъ выдѣляется при этомъ въ видѣ нѣкоторыхъ жидкихъ и газообразныхъ продуктовъ, остающееся же вещество постепенно обогащается углеродомъ, относительное содержаніе котораго съ теченіемъ времени дѣлается при этомъ все больше и больше. Однимъ изъ представителей такихъ ископаемыхъ продуктовъ, сравнительно недавняго образованія, является *торфъ*, образующій большіе пласты, залегающіе въ болотистыхъ мѣстахъ на небольшой глубинѣ; онъ имѣетъ еще всѣ признаки строенія травянистыхъ растеній, изъ которыхъ образовался, и наибо-

лѣе бѣденъ углеродомъ (45%); въ *буромъ углѣ* нерѣдко встрѣчается строеніе, напоминающее древесину, и углерода въ немъ содержится всего около 70%; *въ каменномъ углѣ* нѣтъ уже ничего, напоминающаго растенія, и содержаніе углерода доходитъ до 90%, и, наконецъ, такъ называемый *антрацитъ*—продуктъ наиболѣе древняго происхожденія—представляетъ собою уже крайнюю степень превращенія древесины и заключаетъ въ себѣ 96%—98% углерода.

Каменный уголь представляетъ собою важнѣйшій видъ топлива нашего времени и добывается во всѣхъ странахъ въ громадныхъ количествахъ; во всемъ мірѣ ежегодно сжигается его около 500 милліоновъ тоннъ. Примѣняя каменный уголь для металлургическихъ операцій, его превращаютъ предварительно въ *коксъ*; съ этой цѣлью каменный уголь обжигается при маломъ доступѣ воздуха или прокаливается совсѣмъ безъ доступа воздуха, при чемъ онъ замѣтно обогащается углеродомъ.

При полномъ сгораніи 1 килограмма химически чистаго углерода въ углекислый газъ $CO_2$, выдѣляется 8080 единицъ теплоты; для различныхъ видовъ топлива количество теплоты при полномъ сгораніи выражается въ слѣдующихъ числахъ (на 1 килограммъ):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Дерево (сухое) . . | 3500—4000 | един. | тепла. |
| Торфъ . . . . . . | 3000—4500 | „ | „ |
| Бурый уголь . . . | 5700 | „ | „ |
| Каменный уголь . | 7200—8000 | „ | „ |
| Антрацитъ . . . . | 8000—8200 | „ | „ |
| Древесный уголь . | 8000 | „ | „ |
| Нефтяные остатки . | 11000 | „ | „ |
| Свѣтильный газъ . | 12000 | „ | „ |

## Химическая природа углерода.

Итакъ, углеродъ во всѣхъ трехъ аллотропическихъ видоизмѣненіяхъ представляетъ собою твердое неплавкое тѣло, способное однако изъ аморфнаго состоянія при высокой температурѣ вольтовой дуги (Муассанъ) испаряться, образуя при охлажденіи графитовидное видоизмѣненіе (темный налетъ въ электрическихъ лампочкахъ накаливанія).

При обыкновенной температурѣ углеродъ представляетъ собою крайне недѣятельный элементъ, совершенно неспособ-

ный къ взаимодѣйствію съ другими элементами; при высокой же температурѣ, напротивъ, онъ очень легко соединяется съ нѣкоторыми изъ нихъ, именно съ кислородомъ, сѣрой и др. Интересно замѣтить, что съ кислородомъ углеродъ соединяется не только тогда, когда онъ находится въ свободномъ состояніи, но можетъ отнимать его и отъ другихъ соединеній. На этомъ свойствѣ углерода основывается, между прочимъ, возстановленіе многихъ металловъ изъ окисловъ ихъ посредствомъ прокаливанія ихъ съ углемъ, напримѣръ:

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Пользуясь высокой температурой вольтовой дуги, за послѣднее время получили цѣлый рядъ такъ называемыхъ *карбидовъ*—соединеній углерода непосредственно со многими металлами; такъ, извѣстны карбиды кальція—$CaC_2$, барія, алюминія и др.

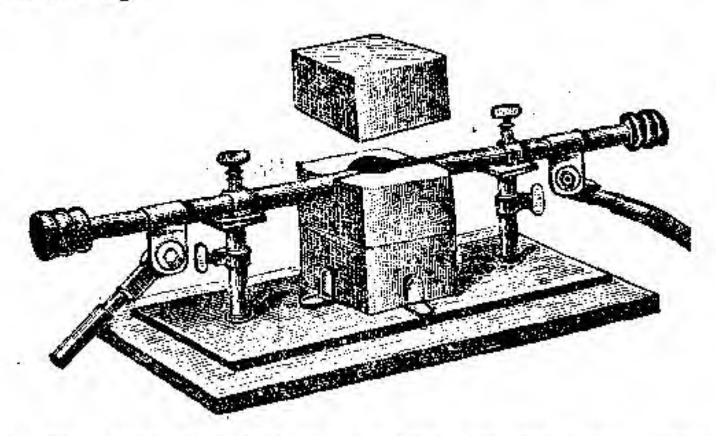


Рис. 34. *Печь Муассана.* Она состоитъ изъ кусковъ камня известняка, или доломита, съ небольшой внутренней пустотой. Если соединить вставленные въ нее угли съ полюсами сильной динамомашины, между ними образуется вольтова дуга, которая и нагрѣваетъ внутреннее пространство печи до температуры 3000° С. При помощи ея были приготовлены впервые Муассаномъ искусственные алмазы и карбиды разнообразныхъ металловъ.

## Соединенія углерода съ водородомъ.

Углеродъ съ водородомъ образуетъ множество разнообразныхъ соединеній, называемыхъ *углеводородами*, ближайшее изученіе которыхъ составляетъ предметъ *органической химіи*; простѣйшій углеводородъ, называемый *болотнымъ газомъ*, или *метаномъ*, имѣетъ составъ $CH_4$ и по своей фор-

мѣ въ точности соотвѣтствуетъ положенію углерода въ IV группѣ періодической системы элементовъ. Всѣ другіе углеводороды имѣютъ уже болѣе сложный составъ и содержатъ въ своихъ молекулахъ по два, три, а нерѣдко и значительно большее число углеродныхъ атомовъ, связанныхъ съ соотвѣтственнымъ числомъ атомовъ водорода. Хотя эти соединенія, какъ было замѣчено выше, относятся уже къ области органической химіи, мы ознакомимся кратко съ нѣкоторыми важнѣйшими представителями этого класса и съ простѣйшими изъ ихъ производныхъ.

*Метанъ*, или болотный газъ, $CH_4$ по виду своей молекулы является продуктомъ полнаго насыщенія четырехвалентнаго атома углерода четырьмя атомами водорода и потому называется *предѣльнымъ углеводородомъ*; строеніе его молекулы выражается формулой:

$$
\begin{array}{c}
H \\
| \\
H-C-H \\
| \\
H
\end{array}
$$

Онъ очень распространенъ въ природѣ, встрѣчаясь въ значительныхъ массахъ въ нефтеносныхъ мѣстностяхъ, гдѣ онъ нерѣдко выдѣляется изъ почвы, въ каменноугольныхъ копяхъ (рудничный газъ) и наконецъ въ болотахъ, гдѣ онъ является продуктомъ медленнаго разложенія мертвой уже растительности, лежащей на днѣ, подъ водой.

Метанъ представляетъ собою безцвѣтный газъ, безъ запаха, трудно сгущаемый въ жидкость и мало растворимый въ водѣ. Онъ горитъ на воздухѣ слабосвѣтящимъ пламенемъ, согласно реакціи:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O.$$

Если смѣшать 1 объемъ болотнаго газа съ 2-мя объемами кислорода (или съ 10 объемами воздуха), то получается сильно взрывчатая смѣсь, которая при зажженіи пламенемъ или электрической искрой сильно взрывается; образованіемъ такихъ смѣсей въ каменноугольныхъ копяхъ и объясняются нерѣдко случающіяся въ нихъ катастрофы.

При взаимодѣйствіи съ хлоромъ въ метанѣ происходитъ постепенно замѣщеніе атомовъ водорода соотвѣтственнымъ числомъ атомовъ хлора; изъ образующихся при этомъ производныхъ наиболѣе интересны—*хлороформъ* состава $CHCl_3$ и *четыреххлористый углеродъ* $CCl_4$.

*Этанъ* $C_2H_6$ подобно метану представляетъ предѣльный углеводородъ, при чемъ молекула его образуется изъ двухъ атомовъ углерода, связанныхъ между собою одной единицей сродства и затѣмъ насыщенныхъ до предѣла 6-ью атомами водорода, что можно выразить такой формулой:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & H & & H & \\
 & | & & | & \\
H- & C & - & C & -H \\
 & | & & | & \\
 & H & & H &
\end{array}
$$

Онъ представляетъ собою тоже газъ, во многомъ сходный съ метаномъ.

*Этиленъ* $C_2H_4$ можно разсматривать какъ углеводородъ этанъ, отъ котораго отнято два атома водорода, вслѣдствіе чего онъ получаетъ уже названіе *непредѣльнаго* углеводорода. Онъ можетъ быть полученъ нагрѣваніемъ виннаго спирта съ сѣрной кислотой и представляетъ собою газъ съ характернымъ запахомъ, горящій довольно хорошо свѣтящимъ пламенемъ. При взаимодѣйствіи съ бромомъ этиленъ прямо соединяется съ нимъ и образуетъ такъ называемый *бромистый этиленъ* состава $C_2H_4Br_2$.

*Ацетиленъ* $C_2H_2$ представляетъ собою еще болѣе непредѣльный углеводородъ и можетъ быть разсматриваемъ, какъ этанъ, отъ котораго отнято уже 4 атома водорода. Въ настоящее время онъ легче всего можетъ быть полученъ изъ карбида кальція $CaC_2$ при разложеніи его водой согласно реакціи:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Ацетиленъ представляетъ безцвѣтный газъ, въ чистомъ состояніи почти безъ запаха; онъ сравнительно легко сгущается въ жидкость и хорошо растворимъ въ водѣ. Будучи веществомъ эндотермическимъ, ацетиленъ обладаетъ очень малой прочностью молекулъ, и, находясь подъ давленіемъ около 2 атмосферъ, а еще легче въ жидкомъ состояніи, онъ можетъ подвергнуться мгновенному разложенію, съ сильнымъ взрывомъ, давая при этомъ водородъ и углеродъ въ свободномъ состояніи:

$$C_2H_2 = C_2 + H_2.$$

Будучи зажженъ въ видѣ тонкой струи на воздухѣ, ацетиленъ горитъ ослѣпительно яркимъ, бѣлымъ пламенемъ, которое по силѣ свѣта превосходитъ пламя свѣтильнаго

газа такихъ же размѣровъ въ 20—22 раза. На этомъ основано практическое примѣненіе ацетилена для освѣщенія, хотя при этомъ и приходится принимать особыя мѣры въ связи съ его опасными, взрывчатыми свойствами.

*Спирты.* Водородные атомы въ углеводородахъ могутъ замѣщаться не только отдѣльными атомами другихъ элементовъ, напримѣръ, галоидовъ, но и цѣлыми группами атомовъ, при чемъ могутъ образоваться разнообразныя производныя углеводородовъ. Къ числу производныхъ относятся спирты, которые получаются, если въ углеводородахъ одинъ или нѣсколько атомовъ водорода замѣстить группой гидроксила (OH); такъ, метану соотвѣтствуетъ *метиловый спиртъ* $CH_3OH$, а этану—*этиловый спиртъ* $C_2H_5.OH$.

*Метиловый спиртъ,* называемый иначе древеснымъ, добывается сухой перегонкой дерева; онъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость, съ характернымъ запахомъ, кипящую при 65° С. Онъ хорошо растворяетъ смолы и многія органическія вещества и потому нерѣдко примѣняется, какъ растворитель; кромѣ того, онъ примѣняется для горѣнія въ спиртовыхъ лампахъ.

*Этиловый спиртъ* $C_2H_5.OH$, называемый иначе виннымъ, является необходимой составной частью всѣхъ спиртныхъ напитковъ; получается онъ посредствомъ особаго процесса *броженія* изъ винограднаго сахара или крахмала. Причиной броженія являются всегда особые организмы, называемые *ферментами*; когда они попадаютъ въ растворъ винограднаго сахара, подъ вліяніемъ ихъ онъ разлагается на спиртъ и углекислый газъ, согласно уравненію:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5.OH + 2CO_2.$$

Виноградныя вина готовятся броженіемъ винограднаго сока, гдѣ находится виноградный сахаръ въ растворѣ. Водка же и винный спиртъ готовятся изъ хлѣба или картофеля; исходнымъ веществомъ для броженія въ обоихъ случаяхъ является крахмалъ $C_6H_{10}O_5$, при чемъ онъ превращается сперва (присоединяя молекулу воды) въ виноградный сахаръ, а уже этотъ послѣдній подвергается броженію согласно приведенному выше уравненію.

Винный спиртъ въ чистомъ видѣ представляетъ безцвѣтную жидкость уд. вѣса 0,8 и кипящую при 78° С.; онъ хорошо растворимъ въ водѣ. Будучи принятъ внутрь, онъ вызываетъ сначала возбужденіе нервной системы, но затѣмъ

наступаетъ упадокъ силъ и ослабленіе всѣхъ духовныхъ способностей; иногда онъ вызываетъ въ организмахъ сильное отравленіе, кончающееся даже смертью.

*Органическія кислоты.* Если спирты подвергать окисленію, то они даютъ при этомъ новыя производныя углеводородовъ въ видѣ соотвѣтственныхъ органическихъ кислотъ; такъ, метиловый спиртъ окисляется въ муравьиную кислоту:

$$CH_3.OH + O_2 = H_2O + CH_2O_2.$$

Этиловый спиртъ точно такъ же даетъ кислоту уксусную

$$C_2H_5.OH + O_2 = H_2O + C_2H_4O_2.$$

*Муравьиная кислота* $CH_2O_2$ встрѣчается въ природѣ въ готовомъ видѣ въ красныхъ муравьяхъ и въ листьяхъ крапивы. Она представляетъ безцвѣтную жидкость пронзительнаго запаха, кипящую около 100°. При дѣйствіи на кожу она производитъ ожоги и волдыри такого рода, какіе бываютъ отъ крапивы.

*Уксусная кислота* $C_2H_4O_2$ получается двумя способами:

1) Процессомъ уксуснаго броженія, при чемъ винный спиртъ въ слабомъ водномъ растворѣ подвергается окислительному дѣйствію кислорода воздуха, при участіи особыхъ ферментовъ уксуснаго броженія. Такимъ способомъ готовится обыкновенный уксусъ.

2) При сухой перегонкѣ дерева уксусная кислота получается въ смѣси съ нѣкоторыми другими веществами въ такъ называемомъ древесномъ уксусѣ; для выдѣленія ея изъ этой смѣси ее превращаютъ въ кальціевую соль, насыщая известью, а затѣмъ полученную соль разлагаютъ сѣрной кислотой.

Уксусная кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, ѣдкаго кислаго запаха и вкуса, хорошо растворимую въ водѣ; удѣльн. вѣсъ ея 1, температура кипѣнія около 120°.

Обѣ кислоты образуютъ съ различными металлами рядъ солей, но, несмотря на присутствіе въ нихъ нѣсколькихъ атомовъ водорода, онѣ являются кислотами одноосновными, т.-е. металломъ въ нихъ можетъ замѣщаться только по одному атому водорода; такъ, напримѣръ, извѣстны соли натрія $CHO_2Na$, $C_2H_3NaO_2$, затѣмъ соли кальція $(CHO_2)_2Ca$, $(C_2H_3O_2)_2Ca$ и др.

Къ тому же классу одноосновныхъ органическихъ кислотъ относятся еще *пальмитиновая* и *стеариновая* кислоты, имѣющія составъ $C_{16}H_{32}O_2$ и $C_{18}H_{36}O_2$. Въ природѣ онѣ весьма

распространены, какъ составныя части большинства жировъ; соли ихъ щелочныхъ металловъ Na и Ka представляютъ мыло.

Изъ числа двухосновныхъ органическихъ кислотъ можно указать простѣйшую *щавелевую* кислоту, имѣющую составъ $C_2H_2O_4$. Въ природѣ она встрѣчается въ видѣ каліевой соли, въ растеніи щавелѣ; она довольно легко окисляется подъ дѣйствіемъ сильныхъ окислителей, согласно реакціи:

$$C_2H_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O.$$

Съ практической точки зрѣнія представляетъ большой интересъ обширный классъ органическихъ соединеній, извѣстный подъ общимъ названіемъ *углеводовъ*. Сюда относятся: виноградный сахаръ $C_6H_{12}O_6$, тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$, крахмалъ $C_6H_{10}O_5$, клѣтчатка того же состава — $C_6H_{10}O_5$ и др. Многія изъ этихъ веществъ являются важными составными частями питательныхъ веществъ, какъ, напримѣръ — крахмалъ и сахаръ. Клѣтчатка имѣетъ въ природѣ большое значеніе, какъ основной матеріалъ строенія всѣхъ растительныхъ волоконъ и тканей.

## Соединенія углерода съ кислородомъ.

Сгорая въ кислородѣ, углеродъ образуетъ съ нимъ два окисла, составъ которыхъ находится въ зависимости отъ относительнаго количества обоихъ элементовъ:

$CO_2$ — углекислый газъ, угольный ангидридъ.

$CO$ — окись углерода.

Углекислый газъ $CO_2$ является предѣльнымъ, высшимъ окисломъ, соотвѣтствующимъ IV группѣ періодической системы, и имѣетъ ясно выраженныя свойства ангидрида; низшій же — $CO$ представляетъ собою окиселъ безразличный.

Оба эти окисла въ отношеніи образованія ихъ тѣсно связаны между собою; окись углерода можетъ горѣть въ кислородѣ, при чемъ присоединяетъ къ своей молекулѣ еще одинъ атомъ его и переходитъ въ угольный ангидридъ и обратно, — этотъ послѣдній, въ присутствіи избытка раскаленнаго угля или другихъ возстановляющихъ веществъ, можетъ отдавать половину своего кислорода, переходя въ окись углерода; это можетъ быть выражено посредствомъ уравненій:

$$CO + O = CO_2$$
$$CO_2 + C = 2CO.$$

*Углекислый газъ*, или угольный ангидридъ, $CO_2$ (его неправильно называютъ иногда углекислотой) представляетъ собою наиболѣе важное и распространенное соединенiе углерода съ кислородомъ. Представляя собою конечный продуктъ горѣнiя углеродистыхъ веществъ, а также дыханiя различныхъ животныхъ, онъ всегда содержится, хотя и въ небольшомъ количествѣ, въ воздухѣ (0,04%); въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ, чаще всего вблизи отъ вулкановъ (собачья пещера въ Неаполѣ), углекислый газъ выдѣляется въ значительныхъ количествахъ прямо изъ земли, а также имъ нерѣдко бываютъ насыщены минеральныя воды (Зельтерсъ, Нарзанъ) и обыкновенная ключевая вода. Содержанiемъ въ этихъ водахъ углекислаго газа объясняется обычное явленiе кипѣнiя при ихъ выходѣ на поверхность земли, что зависитъ отъ значительнаго уменьшенiя давленiя по сравненiю съ тѣмъ, подъ какимъ вода насыщалась этимъ газомъ гдѣнибудь подъ землей.

Для добыванiя углекислаго газа въ лабораторiяхъ, а также и на заводахъ (для приготовленiя жидкаго углекислаго газа) пользуются обыкновенно различными углекислыми солями, весьма распространенными въ природѣ, разлагая ихъ по общему способу добыванiя кислотъ, посредствомъ менѣе летучихъ—соляной или сѣрной кислотъ; чаще всего для этой цѣли служитъ *мраморъ* или *мѣлъ*, имѣющiе одинъ и тотъ же химическiй составъ углекислаго кальцiя—$CaCO_3$; при разложенiи этой соли кислотами должна была бы образоваться соотвѣтствующая ей кислота $H_2CO_3$, но это соединенiе въ свободномъ состоянiи не существуетъ и въ моментъ своего образованiя разлагается на воду и ангидридъ—углекислый газъ:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Для добыванiя его можно пользоваться тѣми же приборами, какъ и для добыванiя водорода.

Угольный ангидридъ представляетъ собою безцвѣтный газъ съ слабо кисловатымъ вкусомъ и запахомъ. Онъ въ 1,5 раза плотнѣе воздуха и имѣетъ плотность относительно водорода—21,94; поэтому его можно какъ бы наливать въ открытые сосуды, вытѣсняя изъ нихъ воздухъ, и переливать изъ одного сосуда въ другой; онъ не горитъ и горѣнiя не поддерживаетъ. Въ водѣ онъ хорошо растворимъ, и

при 15° С и нормальномъ давленіи 1 объемъ воды растворяетъ равный себѣ объемъ углекислаго газа. Съ увеличеніемъ давленія и пониженіемъ температуры растворимость значительно возрастаетъ, чѣмъ пользуются для приготовленія шипучихъ винъ и другихъ напитковъ.

Давленіемъ углекислый газъ сравнительно легко сгущается въ жидкость, если только температура его ниже + 31° С (его критическая температура); при 0° для этого требуется давленіе всего около 35 атмосферъ. Въ сгущенномъ состояніи угольный ангидридъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость, очень подвижную, имѣющую при 0° уд. вѣсъ 0,923. Если открыть кранъ сосуда съ жидкимъ углекислымъ газомъ, онъ выходитъ оттуда, обращаясь въ твердую снѣгообразную массу бѣлаго цвѣта; объясняется это значительнымъ поглощеніемъ тепла при испареніи части жидкаго углекислаго газа, попавшаго сразу подъ малое давленіе атмосферы. Температура твердаго угольнаго ангидрида при испареніи его на воздухѣ —80° С, и потому онъ нерѣдко находитъ себѣ примѣненіе въ техникѣ и лабораторіяхъ для полученія низкихъ температуръ.

Въ водномъ растворѣ угольный ангидридъ окрашиваетъ синюю лакмусовую бумажку въ красноватый цвѣтъ, который при высыханіи бумажки, однако, пропадаетъ; поэтому въ водномъ растворѣ предполагается существованіе *угольной кислоты* $H_2CO_3$, неизвѣстной въ самостоятельномъ видѣ и знакомой только по ея солямъ; взаимная связь элементовъ въ угольномъ ангидридѣ и соотвѣтствующей ему кислотѣ можетъ быть выражена формулами строенія:

$$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\diagup O}{\diagdown\!\!\!\diagdown O} \quad \text{и} \quad \genfrac{}{}{0pt}{}{H-O\diagdown}{H-O\diagup}C=O.$$

Характернымъ признакомъ углекислаго газа является его дѣйствіе на известковую воду [слабый растворъ извести $Ca(OH)_2$], которая подъ вліяніемъ его мутится, вслѣдствіе образованія углекислаго кальція по реакціи:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = H_2O + CaCO_3.$$

Интересно при этомъ замѣтить, что, при продолжительномъ пропусканіи углекислаго газа черезъ известковую воду, осадокъ, образовавшійся вначалѣ, постепенно опять растворяется. Зависитъ это отъ образованія кислой углекальціевой соли $Ca(HCO_3)_2$, хорошо растворимой въ водѣ, но

мало прочной; и, если растворъ прокипятить или вообщ удалить изъ него углекислый газъ, эта кислая соль распадается, и снова выдѣляется осадокъ средней соли $CaCO_3$. Явленіе это имѣетъ важное значеніе въ нѣкоторыхъ процессахъ минеральнаго царства.

Растворы щелочей, ѣдкаго кали и ѣдкаго натра, легко поглощаютъ углекислый газъ, по реакціи:

$$CO_2 + NaOH = NaHCO_3,$$

чѣмъ пользуются нерѣдко въ химическихъ лабораторіяхъ.

*Въ природѣ* углекислый газъ имѣетъ очень важное значеніе. Во всѣхъ животныхъ организмахъ, на счетъ вдыхаемаго ими кислорода воздуха, идетъ непрерывный процессъ окисленія съ образованіемъ углекислаго газа; выдѣляющаяся при этомъ теплота поддерживаетъ постоянную температуру животнаго организма и служитъ для него источникомъ энергіи, необходимой для его жизненной дѣятельности. Въ организмахъ растительныхъ происходитъ работа совершенно противоположная: поглощая своими зелеными частями углекислый газъ, находящійся въ атмосферѣ, растенія разлагаютъ его подъ дѣйствіемъ солнечной энергіи, при чемъ кислородъ освобождается и поступаетъ опять въ атмосферу, а углеродъ остается въ нихъ и служитъ для образованія разнообразныхъ углеродистыхъ соединеній.

Питаясь прямо или косвенно разнообразными продуктам растительнаго происхожденія, животные организмы получаютъ отъ нихъ необходимый для нихъ углеродъ и вмѣстѣ съ нимъ ту энергію, какая была поглощена растеніями отъ солнца. Такимъ образомъ, при посредствѣ углекислаго газа устанавливается безконечный круговоротъ и связь между животнымъ и растительнымъ царствами въ отношеніи имѣющагося въ нихъ углерода; вмѣстѣ съ тѣмъ, при диссоціаціи углекислаго газа въ растеніяхъ, въ нихъ накопляется солнечная энергія, которая и служитъ неистощимымъ источникомъ энергіи для всѣхъ животныхъ организмовъ.

*Углекислыя соли* соотвѣтствуютъ не существующей въ самостоятельномъ видѣ угольной кислотѣ $H_2CO_3$. Въ природѣ распространена главнымъ образомъ *углекислая соль* метталла *кальція*—$CaCO_3$ въ видѣ цѣлаго ряда минераловъ, изъ которыхъ наиболѣе важны: *мѣлъ*, *мраморъ*, *известнякъ* и *известковый шпатъ*; этой природной углекислой солью пользуются для полученія углекислаго газа, а также для приготовленія всѣхъ другихъ углекислыхъ солей.

При накаливаніи углекислый кальцій распадается на окись кальція и углекислый газъ:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2,$$

чѣмъ пользуются для приготовленія изъ известняка негашеной извести CaO, а иногда и самаго углекислаго газа.

Большая часть углекислыхъ солей въ водѣ нерастворимы; кислотами онѣ разлагаются съ выдѣленіемъ углекислаго газа.

Важнѣйшими въ практическомъ и промышленномъ отношеніи углекислыми солями являются соли натрія и калія, которыя могутъ быть двухъ видовъ — среднія:

$$Na_2CO_3 \text{ и } K_2CO_3$$

и кислыя:

$$NaHCO_3 \text{ и } KHCO_3.$$

Средняя угленатровая соль, называемая *содой*, представляетъ собою твердое, кристаллическое тѣло $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, способное при накаливаніи, а также и отъ вывѣтриванія на воздухѣ терять кристаллизаціонную воду и разсыпаться въ бѣлый порошокъ.

Средняя углекаліевая соль $K_2CO_3$, или *поташъ*, представляетъ собою бѣлое порошкообразное тѣло, расплывающееся на воздухѣ отъ поглощенія влаги.

Обѣ эти соли хорошо растворимы въ водѣ, при чемъ растворы ихъ имѣютъ щелочной вкусъ и щелочную реакцію. Онѣ въ большихъ массахъ примѣняются при фабрикаціи стекла и въ другихъ отрасляхъ химической промышленности.

*Окись углерода CO* образуется, обыкновенно, одновременно съ углекислымъ газомъ, когда горѣніе угля совершается при недостаточномъ притокѣ кислорода или воздуха, при чемъ относительное количество ея тѣмъ больше, чѣмъ выше температура горѣнія. Если горѣніе происходитъ при температурѣ около 1000° и выше, то при этомъ образуется исключительно окись углерода. Она образуется также при пропусканіи углекислаго газа надъ раскаленнымъ углемъ, по реакціи:

$$CO_2 + C = 2CO.$$

Окись углерода представляетъ собою главную составную часть такъ называемыхъ *генераторныхъ газовъ*, получаемыхъ неполнымъ горѣніемъ угля въ особыхъ печахъ—генерато-

рахъ и примѣняемыхъ въ металлургіи въ такъ называемыхъ пламенныхъ печахъ.

Чистую окись углерода можно получить, прокаливая мѣлъ $CaCO_3$ съ цинковой пылью: выдѣляющійся при этомъ изъ мѣла углекислый газъ разлагается цинкомъ, по реакціи:

$$CO_2 + Zn = ZnO + CO.$$

Въ лабораторіяхъ ее получаютъ, обыкновенно, нагрѣвая щавелевую кислоту съ сѣрной кислотой, которая отнимаетъ у нея воду:

$$C_2H_2O_4 - H_2O = CO_2 + CO.$$

Для отдѣленія углекислаго газа $CO_2$ смѣсь полученныхъ газовъ пропускаютъ черезъ растворъ ѣдкаго натра, при чемъ углекислый газъ поглощается имъ и остается совершенно чистая окись углерода CO.

Окись углерода представляетъ собою безцвѣтный и безъ запаха газъ, способный горѣть на воздухѣ слабо свѣтящимся синеватымъ пламенемъ; въ смѣси съ воздухомъ можетъ образовать подобную гремучему газу взрывчатую смѣсь. Сгорая, окись углерода превращается въ углекислый газъ:

$$CO + O = CO_2$$

Очень важное значеніе имѣетъ способность окиси углерода отнимать кислородъ, при накаливаніи въ ней, у многихъ окисловъ металловъ, чѣмъ нерѣдко пользуются въ металлургіи. Такъ, напримѣръ, желѣзо изъ его рудъ возстановляется, по реакціи:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2.$$

Окись углерода представляетъ собою сильный ядъ, и при содержаніи ея всего въ количествѣ 2 частей на 1000 объемовъ воздуха уже черезъ $1/2$ часа происходитъ опасное отравленіе, нерѣдко кончающееся смертью; содержаніемъ именно ея въ свѣтильномъ газѣ объясняются случаи отравленія имъ. Вредное дѣйствіе угара тоже обусловливается окисью углерода, образующейся въ нашихъ печахъ отъ неполнаго сгоранія топлива, когда труба закрыта слишкомъ рано.

По химической природѣ окись углерода представляетъ *безразличный окиселъ*. По сравненію съ углекислымъ газомъ окись углерода является соединеніемъ не вполнѣ насыщеннымъ (углеродъ четырехвалентный), чѣмъ и можно объ-

яснить ея способность къ реакціямъ прямого присоединенія; такъ, напримѣръ, съ хлоромъ окись углерода образуетъ соединеніе $COCl_2$:

$$CO + Cl_2 = COCl_2,$$

называемое *хлорокисью углерода*, или фосгеномъ. По физической природѣ фосгенъ — удушливый, безцвѣтный газъ, сгущающійся легко въ жидкость; по химической же природѣ онъ представляетъ собою *хлорангидридъ угольной кислоты*, потому что подъ дѣйствіемъ воды онъ легко разлагается, по реакціи:

$$COCl_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2CO_3 = 2HCl + CO_2 + H_2O.$$

## Сѣрнистый углеродъ.

Сѣрнистый углеродъ представляетъ собою соединеніе аналогичное угольному ангидриду; составъ его выражается формулой $CS_2$. Это безцвѣтная подвижная жидкость удѣльнаго вѣса 1,29, съ характернымъ запахомъ, сильно преломляющая свѣтъ; онъ весьма летучъ, кипитъ при 47°.

Въ водѣ сѣрнистый углеродъ не растворимъ, но хорошо смѣшивается съ эѳиромъ и спиртомъ. Онъ очень легко воспламеняется и горитъ синеватымъ пламенемъ, давая углекислый и сѣрнистый газы:

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2.$$

Подобно угольному ангидриду, способному соединяться съ основными окислами и образовать углекислыя соли, сѣрнистый углеродъ обладаетъ способностью тоже прямо соединяться съ нѣкоторыми сѣрнистыми металлами, образуя при этомъ такъ называемыя *тіо-углекислыя соли*, напримѣръ:

$$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3.$$
$$Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3.$$

А потому по своей химической природѣ сѣрнистый углеродъ можетъ быть названъ *тіо-ангидридомъ*.

Соотвѣтствующая ему кислота $H_2CS_3$ можетъ быть получена разложеніемъ тіо-углекислыхъ солей какой-нибудь другой кислотой; она имѣетъ видъ маслянистой жидкости, немного растворимой въ водѣ. Съ теченіемъ времени тіо-угольная кислота разлагается на сѣрнистый углеродъ и сѣрнистый водородъ, по реакціи:

$$H_2CS_3 = CS_2 + H_2S.$$

Образуется сѣрнистый углеродъ прямымъ соединеніемъ

сѣры съ углеродомъ, и его получаютъ обыкновенно, пропуская пары сѣры надъ раскаленнымъ углемъ.

Онъ служитъ хорошимъ растворителемъ для сѣры, фосфора, каучука, смолъ, жировъ, почему и находитъ себѣ нерѣдко примѣненія въ техникѣ.

## Ціанистыя соединенія.

Если накаливать углеродъ въ атмосферѣ азота до очень высокой температуры, достижимой, напримѣръ, при помощи вольтовой дуги, оба эти элемента соединяются между собою и образуютъ особый газъ *ціанъ*; составъ его, на основаніи плотности его, можетъ быть выраженъ молекулярной формулой $C_2N_2$. Онъ представляетъ собою газъ безцвѣтный, съ характернымъ запахомъ, хорошо растворимый въ водѣ и обладающій сильно ядовитыми свойствами; будучи воспламененъ на воздухѣ, ціанъ сгораетъ пурпуровымъ пламенемъ, давая углекислый газъ и азотъ:

$$C_2N_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2.$$

По своимъ химическимъ свойствамъ ціанъ напоминаетъ галоиды и образуетъ цѣлый рядъ ціанистыхъ соединеній въ которыхъ группа (CN) играетъ такую же роль, какъ хлоръ въ соединеніяхъ хлористыхъ. Простѣйшими представителями соединеній ціана являются ціанистый калій и ціанистый водородъ.

*Ціанистый калій*—KCN можетъ быть полученъ накаливаніемъ смѣси поташа $K_2CO_3$ и угля въ струѣ азота; онъ представляетъ собою бѣлое кристаллическое тѣло, хорошо растворимъ въ водѣ, но въ водномъ растворѣ очень непостояненъ и постепенно разлагается, превращаясь въ поташъ.

Ціанистый калій сильнѣйшій ядъ, но тѣмъ не менѣе примѣняется въ большихъ количествахъ для гальваническаго золоченія и серебренія, а также для извлеченія золота изъ его рудъ такъ называемымъ химическимъ способомъ. Примѣненія эти ціанистаго калія основываются на его способности образовать съ другими ціанистыми металлами, которые сами по себѣ нерастворимы, двойныя ціанистыя соли, растворимыя въ водѣ; напримѣръ, для серебра и золота имѣемъ такія соли состава:

$$AgCN.\ KCN;\ AuCN.\ KCN.$$

По своему химическому составу ціанистый калій является солью *ціанистаго водорода*, HCN, а потому при дѣйствіи на

ціанистый калій какой нибудь кислотой изъ него, согласно общему способу добыванія кислотъ, выдѣляется свободный ціанистый водородъ:

$$KCN + HCl = KCl + HCN.$$

Въ чистомъ видѣ ціанистый водородъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость, съ сильнымъ запахомъ горькаго миндаля, кипящую при $+27^0$ и застывающую при $-15^0$; онъ обладаетъ еще болѣе ядовитыми свойствами, чѣмъ ціанистый калій. Водный растворъ ціанистаго водорода называется **синильной кислотой**.

Кислотныя свойства у ціанистаго водорода настолько слабы, что изъ ціанистаго калія онъ вытѣсняется даже углекислымъ газомъ; поэтому ціанистый калій при храненіи во влажномъ воздухѣ превращается постепенно въ углекислый калій, выдѣляя свободный ціанистый водородъ:

$$2KCN + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2HCN.$$

При осторожномъ окисленіи ціанистаго калія посредствомъ нагрѣванія его съ окисью свинца PbO, къ нему присоединяется одинъ атомъ кислорода, и получается *ціановое кали* KCNO, которое можно разсматривать, какъ соль ціановой кислоты HCNO.

При нагрѣваніи ціанистаго калія съ сѣрой получается такъ называемый тіо-ціановый, или *радонистый, калій* KCNS, соотвѣтствующій тіо-ціановой кислотѣ HCNS.

Ближайшее и болѣе подробное изученіе ціанистыхъ соединеній относится къ органической химіи.

## Кремній Si = 28,4.

По своему положенію въ періодической системѣ кремній является ближайшимъ къ углероду элементомъ IV-ой группы, и потому въ свойствахъ этихъ элементовъ, а также въ ихъ химическихъ соединеніяхъ имѣется очень большое сходство: оба они металлоиды, во всѣхъ соединеніяхъ четырехвалентны, образуютъ высшіе окислы $CO_2$ и $SiH_2$ съ ангидридными свойствами и водородистыя соединенія формы $CH_4$ и $SiH_4$. При этомъ углеродъ и кремній оба одинаково распространены въ природѣ, и въ то время, какъ первый изъ нихъ является необходимой составной частью всѣхъ тѣлъ органическаго царства (растительнаго и животнаго), кремній является важнѣйшимъ элементомъ въ царствѣ минеральномъ и находится почти во всѣхъ горныхъ каменистыхъ

породахъ земной коры. Важнѣйшими природными соединеніями кремнія является *кремневый ангидридъ*, или *кремнеземъ* $SiO_2$, образующій уже въ чистомъ видѣ цѣлый рядъ разнообразныхъ минераловъ (кварцъ, горный хрусталь и т. п.) и, кромѣ того, соотвѣтствующія ему кремневыя соли, называемыя вообще *силикатами*.

Кремній въ свободномъ состояніи въ природѣ совершенно не встрѣчается; искусственно же можно его получить, накаливая смѣсь истертаго въ порошокъ кварцеваго песка, представляющаго собою почти чистый кремнеземъ, съ порошкомъ металлическаго магнія:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si.$$

При раствореніи окиси магнія въ соляной кислотѣ кремній получается въ видѣ бураго аморфнаго порошка, который при накаливаніи на воздухѣ сгораетъ съ яркимъ свѣтомъ обратно въ кремнеземъ. При высокихъ температурахъ кремній плавится и застываетъ въ сѣроватую блестящую массу кристаллическаго кремнія, извѣстнаго въ двухъ видоизмѣненіяхъ, въ чемъ онъ выказываетъ полное сходство съ углеродомъ. Значительное сходство между этими элементами сказывается также и въ большей части ихъ химическихъ соединеній:

*Кремнистый водородъ* $SiH_4$ является соединеніемъ совершенно аналогичнымъ болотному газу $CH_4$; для полученія его берется сплавъ кремнія съ магніемъ и обрабатывается соляной кислотой:

$$SiMg_2 + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4.$$

Получающійся при этомъ газъ на воздухѣ самъ собой воспламеняется, сгорая въ воду и кремнеземъ:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O.$$

Съ галоидами кремній образуетъ соединенія, какъ четырехвалентный элементъ; изъ нихъ наибольшій интересъ имѣютъ соединенія съ хлоромъ и фторомъ.

*Хлористый кремній* $SiCl_4$ получается накаливаніемъ смѣси кремнезема и угля въ струѣ хлора, по реакціи:

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = 2CO + SiCl_4.$$

Онъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость, сильно дымящую на воздухѣ и способную разлагаться водой, какъ хлорангидридъ, по реакціи:

$$SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl.$$

*Фтористый кремній* $SiF_4$ образуется при прямомъ дѣйствіи фтористаго водорода на кремнеземъ и его соединенія, по реакціи:

$$SiO_2 + 4HF = 2H_2O + SiF_4.$$

Для полученія его обыкновенно нагрѣваютъ въ свинцовомъ сосудѣ смѣсь фтористаго кальція, песка и сѣрной кислоты.

Фтористый кремній представляетъ собою безцвѣтный газъ съ острымъ запахомъ, сильно дымящій на воздухѣ. Онъ жадно поглощается водой, способной растворять его въ одномъ объемѣ около 300 объемовъ, причемъ фтористый кремній разлагается и образуетъ *кремнефтористоводородную* и кремневую кислоты, по реакціи:

$$3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + H_2SiO_3.$$

Получаясь въ видѣ воднаго раствора, кремнефтористоводородная кислота $H_2SiF_6$ можетъ растворять довольно энергично металлы и насыщать основанія, образуя рядъ солей, напримѣръ, $K_2SiF_6$ и $Na_2SiF_6$.

*Кремневый ангидридъ, или кремнеземъ,* $SiO_2$ представляетъ собою соединеніе совершенно аналогичное угольному ангидриду $CO_2$ и подобно ему является высшимъ окисломъ, соотвѣтствующимъ IV-ой группѣ періодической системы элементовъ. Въ природѣ кремнеземъ чрезвычайно распространенъ какъ въ свободномъ состояніи, такъ и въ соединеніяхъ, и въ массѣ твердой земной коры, по крайней мѣрѣ, четвертая часть приходится на долю кремнія.

Кремнеземъ извѣстенъ въ двухъ кристаллическихъ видоизмѣненіяхъ и одномъ аморфномъ. Важнѣйшими представителями *кристаллическаго кремнезема* являются минералы: *горный хрусталь, кварцъ, аметистъ* и *дымчатый топазъ*; всѣ они имѣютъ одинъ и тотъ же химическій составъ $SiO_2$ и различаются только по окраскѣ, зависящей отъ нѣкоторыхъ постороннихъ примѣсей. Чистѣйшей формой кристаллическаго кремнезема является горный хрусталь, образующій прозрачныя, шестигранныя призмы съ такой же пирамидой на концахъ (рис. 35). Кварцъ въ чистомъ видѣ имѣетъ розоватую или молочно-бѣлую окраску; онъ нерѣдко входитъ въ составъ

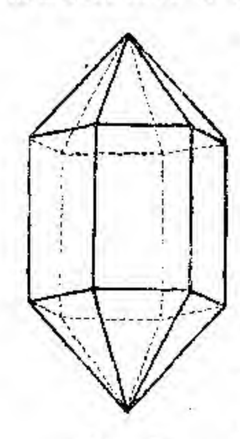


Рис. 35.

нѣкоторыхъ минераловъ, главнымъ образомъ — гранита и гнейса; разрушеніемъ этихъ горныхъ породъ подъ вліяніемъ воды и углекислаго газа можно объяснить образованіе значительныхъ массъ *кварцеваго песка*, который состоитъ изъ мелкихъ зеренъ того же кристаллическаго кремнезема, иногда безцвѣтныхъ, иногда же окрашенныхъ нѣкоторыми примѣсями въ желтоватый или сѣрый цвѣтъ. Аметистъ имѣетъ красивый фіолетовый цвѣтъ и въ граненомъ видѣ примѣняется для украшеній, дымчатый топазъ имѣетъ буроватую дымчатую окраску. Удѣльный вѣсъ кристаллическаго кремнезема 2,6.

Горныя породы, называемыя *песчаниками*, въ главной массѣ состоятъ изъ кварцеваго песка, частицы котораго цементированы различными веществами въ плотную массу; песчаники служатъ нерѣдко хорошимъ строительнымъ матеріаломъ, а также идутъ на приготовленіе жернововъ и точильныхъ камней.

*Аморфный кремнеземъ* отличается отсутствіемъ кристаллическаго строенія и меньшимъ удѣльнымъ вѣсомъ, равнымъ 2,33. Лучшимъ представителемъ его можетъ служить обыкновенный *кремень*, окрашенный органическими примѣсями въ буроватый цвѣтъ; кромѣ того — *опалъ*, *халцедонъ*, *агатъ* и др. Благодаря своей твердости, агатъ примѣняется для приготовленія ступокъ, употребляемыхъ въ химическихъ лабораторіяхъ для растиранія твердыхъ минеральныхъ веществъ.

Кремнеземъ въ совершенно чистомъ видѣ можетъ быть полученъ еще искусственно — прокаливаніемъ гидратовъ его до краснаго каленія; при этомъ онъ получается уже въ видѣ легкой, рыхлой массы бѣлаго цвѣта, нѣсколько отличающейся по своимъ свойствамъ отъ его природныхъ видоизмѣненій.

Кислотныя свойства кремневаго ангидрида проявляются главнымъ образомъ при высокихъ температурахъ и сказываются въ томъ, что при сплавленіи съ ѣдкими или углекислыми щелочами онъ образуетъ стекловидную массу, представляющую собою *соли кремневой кислоты щелочныхъ металловъ* (калія и натрія); это можетъ быть представлено такими реакціями:

$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2.$$

Кремневая соль металла натрія, по своей растворимости въ водѣ, называется *растворимымъ стекломъ*.

*Кремневая кислота.* Предѣльный, высшій гидратъ кремнезема, или орто-кремневая кислота, для которой нужно предполагать формулу $Si(OH)_4$, не существуетъ, и наиболѣе извѣстна мета-кремневая кислота состава $H_2SiO_3$, которая представляетъ собою продуктъ выдѣленія изъ этого высшаго гидрата одной молекулы воды:

$$Si(OH)_4 - H_2O = H_2SiO_3.$$

Для полученія такой кремневой кислоты пользуются обыкновенно растворимымъ стекломъ, разлагая его въ водномъ растворѣ соляной кислотой, по реакціи:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3.$$

При этомъ, если соляная кислота прибавляется къ раствору осторожно, кремневая кислота выдѣляется въ видѣ *студенистой нерастворимой въ водѣ массы*; если же приливать соляную кислоту сразу въ большомъ количествѣ, а еще лучше вливать растворъ кремневой соли въ соляную кислоту, вся *кремневая кислота остается въ растворѣ*. Какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ полученная кремневая кислота $H_2SiO_3$ можетъ быть совершенно освобождена отъ образовавшагося въ реакціи хлористаго натрія и избытка соляной кислоты посредствомъ діализатора, такъ какъ кремневая кислота—тѣло не кристаллическое и черезъ пористыя перегородки не проходитъ. Такимъ образомъ, кремневая кислота существуетъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ: одно изъ нихъ нерастворимо въ водѣ и называется *гидрогелемъ*, другое растворимо и называется *гидрозолемъ* (Грэмъ).

Растворъ кремневой кислоты (гидрозоля) при выпариваніи довольно скоро переходитъ въ студенистый гидрогель. При выпариваніи же обоихъ видоизмѣненій кремневой кислоты до-суха, получается аморфная масса бѣлаго цвѣта, нерастворимая въ водѣ и кислотахъ.

Природныя *соли кремневой кислоты*, называемыя вообще *силикатами*, по своему химическому составу соотвѣтствуютъ не этому простѣйшему гидрату кремнезема формулы $H_2SiO_3$, а ряду особенныхъ, такъ называемыхъ *поликремневыхъ кислотъ*, которыя можно разсматривать, какъ продукты выдѣленія одной или нѣсколькихъ молекулъ воды изъ извѣстнаго числа молекулъ орто-кремневой кислоты $Si(HO)_4$; такъ, напри-

мѣръ, отнимая отъ $2Si(HO)_4$ постепенно одну, двѣ и три молекулы воды, получимъ кислоты:

$$Si_2H_6O_7 — Si_2H_4O_6 — Si_2H_2O_5$$
$$\text{или } 2SiO_2 . 3H_2O — 2SiO_2 . 2H_2O — 2SiO_2 . H_2O.$$

Точно такъ же можно получить кислоты $3SiO_2.H_2O, 3SiO_2.2H_2O$ и т. д. Такимъ образомъ, и для силикатовъ удобнѣе выражать составъ въ видѣ формулъ общаго вида $mSiO_2 . n(RO)$, гдѣ R можетъ быть отчасти въ видѣ какого-нибудь металла, а отчасти въ видѣ водорода $H_2$, при чемъ m всегда больше n. Большая часть природныхъ силикатовъ представляетъ собою двойныя соли кремневой кислоты; такъ, *полевой шпатъ* представляетъ собою силикатъ алюминія и калія — $Al_2O_3 . K_2O.6SiO_2$, *альбитъ* — силикатъ алюминія и натрія $Al_2O_3 . Na_2O . 6SiO_2$. Обыкновенная *глина* представляетъ силикатъ одного алюминія состава $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$.

*Стекло*, такъ широко примѣняемое въ техникѣ и обиходѣ, состоитъ также изъ искусственно приготовленныхъ силикатовъ; наиболѣе обыкновенные сорта его, примѣняемые для оконъ и стеклянной посуды, представляютъ смѣсь двухъ силикатовъ, изъ которыхъ одинъ принадлежитъ калію или натрію, а другой — кальцію. Химическій составъ хорошаго стекла можетъ быть выраженъ приблизительно такой формулой: $M_2O . CaO . 6SiO_2$, гдѣ M можетъ быть Na или Ka; однако, чаще количество кремнезема берется нѣсколько меньше, чѣмъ достигается большая легкоплавкость стекла.

Въ то время, какъ простые силикаты Na и Ka хорошо растворяются въ водѣ, эти двойные силикаты въ водѣ нерастворимы; кислоты дѣйствуютъ на стекло очень слабо, а щелочи довольно замѣтно. При нагрѣваніи стекла съ водой при температурахъ выше 200° C она тоже начинаетъ замѣтно разрушать стекло, извлекая изъ него силикаты натрія или калія въ растворъ и давая остатокъ въ видѣ силиката, бѣднаго щелочными металлами и содержащаго воду.

Для приготовленія стекла берется смѣсь углекислыхъ солей калія или натрія ($K_2CO_3$, $Na_2CO_3$) и кальція съ обыкновеннымъ кварцевымъ пескомъ ($SiO_2$); всѣ составныя части, отвѣшенныя въ опредѣленной пропорціи, хорошо перемѣшиваются и затѣмъ продолжительное время подвергаются умѣренному нагрѣванію до температуры краснаго каленія, но не до сплавленія. При этомъ происходитъ образованіе соотвѣтственныхъ силикатовъ съ выдѣленіемъ углекислаго

газа, и вся масса спекается, а затѣмъ уже болѣе сильнымъ накаливаніемъ она сплавляется въ однородную жидкую массу стекла, изъ которой и готовятся разнообразныя стеклянныя издѣлія, отчасти отливкой въ форму, а чаще всего посредствомъ выдуванія. Образованіе силикатовъ въ стеклѣ можно выразить такими уравненіями:

$$K_2CO_3 + SiO_2 = K_2SiO_3 + CO_2$$
$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2.$$

Если исходные матеріалы для фабрикаціи стекла достаточно чисты, оно получается совершенно прозрачнымъ и безцвѣтнымъ; малѣйшая примѣсь въ исходныхъ соляхъ желѣза придаетъ стеклу уже темнозеленый цвѣтъ, доходящій иногда до темнобурой окраски. Умышленной прибавкой въ массу стекла окисловъ нѣкоторыхъ металловъ получаютъ окрашенныя въ различные цвѣта стекла: окись кольбата даетъ голубое стекло, окись мѣди и окись хрома – зеленое, окись марганца—фіолетовое и т. д. Затѣмъ нѣкоторые металлы способны давать коллоидальные растворы въ стеклѣ, придавая ему тоже нѣкоторую окраску; такъ, мѣдь или золото даютъ интенсивную красную окраску, серебро—желтую. Прибавка фосфорнокислаго кальція или двуокиси олова даетъ непрозрачное, молочно-бѣлое стекло, напоминающее фарфоръ.

*Карборундъ*. Кремній и угл̀еродъ, будучи во многомъ сходными между собой элементами, образуютъ и между собою интересное соединеніе состава SiC, которое и называется *карборундомъ*. Получается оно сплавленіемъ кварца, кокса и поваренной соли въ электрической печи при температурѣ около 3000°. Карборундъ представляетъ собою массу голубовато-зеленыхъ кристалловъ удѣльнаго вѣса около 3,2 и замѣчателенъ по своей твердости, почему находитъ себѣ примѣненіе для шлифованія самыхъ твердыхъ матеріаловъ, не исключая и алмазовъ.

## Олово Sn = 118,8.

Находясь въ IV группѣ періодической системы элементовъ и обладая уже высокимъ сравнительно атомнымъ вѣсомъ, олово играетъ въ этой группѣ такую же роль, какъ сурьма въ пятой группѣ; по физическимъ свойствамъ олово—настоящій металлъ, по химическимъ же—переходный елементъ, и въ то время, какъ въ высшемъ окислѣ и соот-

вѣтствующихъ ему соединеніяхъ оно, подобно углероду и кремнію, проявляетъ кислотныя свойства, въ другомъ окислѣ, болѣе бѣдномъ кислородомъ, проявляются свойства основныя.

Металлическое олово было извѣстно уже въ глубокой древности, и еще финикіяне вывозили его изъ Англіи. Въ природѣ въ чистомъ состояніи оно не встрѣчается и добывается изъ единственной руды его состава $SnO_2$, называемой *оловяннымъ камнемъ;* наиболѣе богатыя мѣсторожденія этой руды находятся въ Корнвалисѣ и Малаккѣ и, кромѣ того, у насъ въ Россіи на сѣверномъ берегу Ладожскаго озера.

Простымъ нагрѣваніемъ оловяннаго камня съ углемъ, изъ него легко возстановляется металлическое олово, по реакціи:

$$SnO_2 + 2C = 2CO + Sn.$$

Олово представляетъ собою серебристо-бѣлый металлъ удѣльнаго вѣса 7,3, плавящійся при 235°; въ изломѣ оно имѣетъ ясно кристаллическое строеніе, но при ковкѣ или вальцованіи легко теряетъ его и безъ труда получается въ видѣ тонкихъ листовъ такъ называемаго станіоля, который примѣняется для обертки и другихъ цѣлей. На воздухѣ, при обыкновенной температурѣ, олово отличается большимъ постоянствомъ, почти не измѣняясь съ поверхности даже въ присутствіи влажности, которая сильно содѣйствуетъ ржавленію другихъ металловъ, и потому оно часто примѣняется само-по-себѣ, для изготовленія нѣкоторыхъ предметовъ, употребляемыхъ въ лабораторіяхъ и хозяйствѣ (холодильники въ приборахъ для перегонки воды, посуда и др.); кромѣ того, оловомъ нерѣдко покрываютъ другіе металлы, или, какъ говорятъ, *лудятъ* ихъ, чтобы предохранить отъ окисленія, что примѣняется въ особенности для мѣдной посуды и листового желѣза, называемаго въ луженомъ видѣ жестью.

На холоду олово дѣлается очень хрупкимъ; объясняется это способностью его переходить при низкихъ температурахъ въ новое аллотропическое видоизмѣненіе сѣраго цвѣта, которое и по удѣльному вѣсу (5,8) замѣтно отличается отъ обыкновеннаго олова.

При высокихъ температурахъ на воздухѣ олово легко окисляется, а при достаточномъ нагрѣваніи быстро сгораетъ, превращаясь въ окись $SnO_2$. Слабыя кислоты на него почти не дѣйствуютъ, крѣпкая соляная кислота растворяетъ его съ выдѣленіемъ водорода.

Олово легко образуетъ со многими металлами *сплавы*, имѣющіе большое техническое примѣненіе; съ мѣдью въ зависимости отъ пропорцін оно даетъ бронзу и колокольный металлъ, съ сурьмой—британскій металлъ, со свинцомъ—припой, примѣняемый при паяніи мѣдныхъ и жестяныхъ издѣлій.

Всѣ химическія соединенія олова могутъ быть раздѣлены на два ряда, соотвѣтственно двумъ его кислороднымъ соединеніямъ, имѣющимъ формулы:

$SnO_2$ — окись олова, или оловянный ангидридъ.

$SnO$ — закись олова.

Въ оловянномъ ангидридѣ и соотвѣтствующихъ ему соединеніяхъ олово является четырехвалентнымъ элементомъ и проявляетъ въ нихъ кислотныя свойства; въ соединеніяхъ закиси олово—элементъ двухвалентный и проявляетъ основныя химическія свойства.

Такимъ образомъ, у олова естественно нужно ожидать два ряда химическихъ соединеній, при чемъ всюду, гдѣ оно является четырехвалентнымъ элементомъ, оно играетъ роль металлоида, а въ соединеніяхъ двухвалентнаго олова—роль металла.

## Соединенія окиси олова.

*Оловянный ангидридъ* $SnO_2$, аналогичный по своему составу угольному ангидриду $CO_2$, образуется прямымъ соединеніемъ олова съ кислородомъ, при накаливаніи его въ атмосферѣ этого газа или въ воздухѣ; онъ представляетъ желтовато-бѣлое порошкообразное тѣло, нерастворимое въ водѣ, а также въ щелочахъ и кислотахъ. Только при сплавленіи съ твердымъ ѣдкимъ натромъ NaOH или кали KOH образуются растворимыя въ водѣ оловянныя соли натрія и калія, состава $Na_2SnO_3$ и $K_2SnO_3$, которыя соотвѣтствуютъ кислотѣ $H_2SnO_3$, сходной съ угольной кислотой $H_2CO_3$:

$$SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O.$$

Оловянный ангидридъ находитъ себѣ практическое примѣненіе для приготовленія бѣлой, стекловидной эмали, которой покрываются кафели и нѣкоторыя глиняныя издѣлія. Природная руда олова, оловянный камень, по своему составу представляетъ тотъ же оловянный ангидридъ, но имѣетъ видъ кристаллической массы бураго или чернаго цвѣта.

Соотвѣтствующая оловянному ангидриду кислота можетъ быть получена по общему способу дѣйствіемъ какой-нибудь другой кислоты на растворъ оловянно-натріевой соли $Na_2SnO_3$, при чемъ она получается въ видѣ бѣлаго, нерастворимаго въ водѣ, осадка состава $H_2SnO_3$. Ту же кислоту можно получить еще другимъ способомъ, разлагая хлорное олово $SnCl_4$ водой; при этомъ, подобно всѣмъ хлорангидридамъ, хлорное олово переходитъ сначала въ гидратъ, по реакціи:

$$SnCl_4 + 4(OH)H = Sn(OH)_4 + 4HCl,$$

а затѣмъ уже образовавшаяся орто-кислота $Sn(OH)_4$ теряетъ одну молекулу воды и переходитъ въ оловянную кислоту указаннаго выше состава:

$$Sn(OH)_4 - H_2O = H_2SnO_3.$$

Кромѣ этой, такъ называемой *обыкновенной оловянной кислоты*, существуетъ еще одно видоизмѣненіе ея, называемое *метаоловянной кислотой*, которая образуется при окисленіи металлическаго олова азотной кислотой въ видѣ бѣлаго порошкообразнаго тѣла; существенное различіе этихъ кислотъ состоитъ въ томъ, что первая изъ нихъ хорошо растворима и въ щелочахъ и въ кислотахъ, между тѣмъ какъ вторая въ кислотахъ нерастворима.

Кислотныя свойства проявляются въ оловянной кислотѣ очень слабо и по своимъ реакціямъ она можетъ быть отнесена къ гидратамъ съ промежуточными химическими свойствами.

Однимъ изъ важнѣйшихъ соединеній, соотвѣтствующихъ окиси олова, является еще *хлорное олово* $SnCl_4$; въ чистомъ, безводномъ состояніи оно образуется прямымъ взаимодѣйствіемъ металлическаго олова съ хлоромъ и представляетъ собою густую безцвѣтную жидкость удѣльнаго вѣса 2,28, кипящую при 114°. По своимъ химическимъ свойствамъ хлорное олово является несомнѣнно хлорангидридомъ и уже подъ вліяніемъ влажности воздуха способно разлагаться и потому на воздухѣ дымитъ; однако, если его смѣшивать съ небольшимъ количествомъ воды, то разложенія первоначально не происходитъ, и могутъ образоваться кристаллогидраты различнаго состава отъ $SnCl_4 . 3H_2O$ до $SnCl_4 . 9H_2O$. Только при нагрѣваніи хлорнаго олова съ большимъ количествомъ воды, оно разлагается, какъ уже было указано выше, на оловянную кислоту и хлористый водородъ.

Съ нѣкоторыми хлористыми солями хлорное олово легко

образуетъ двойныя соли, изъ которыхъ наиболѣе интересна двойная соль съ хлористымъ аммоніемъ $SnCl_4 . 2(NH_4)Cl$, примѣняемая въ значительныхъ количествахъ въ красильномъ дѣлѣ, какъ протрава.

При дѣйствіи сѣрнистаго водорода на хлорное олово или кислые растворы оловянной кислоты, образуется *сѣрнистое олово* $SnS_2$ въ видѣ желтаго аморфнаго осадка; будучи по своему составу сходно съ оловяннымъ ангидридомъ $SnO_2$, это сѣрнистое соединеніе проявляетъ тѣ же кислотныя свойства и, будучи нерастворимо въ слабыхъ кислотахъ, легко растворяется въ сѣрнистыхъ щелочахъ, образуя съ ними *тіо-оловянныя соли*; напримѣръ, съ сѣрнистымъ натріемъ имѣемъ:

$$SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3.$$

То же самое, двусѣрнистое олово можно получить и сухимъ способомъ, нагрѣваніемъ смѣси опилокъ съ сѣрой (и нашатыремъ), при чемъ образуется кристаллическій порошокъ съ золотистымъ блескомъ, примѣняемый, подъ названіемъ муссивнаго золота, для позолоты.

## Соединенія закиси олова.

Важнѣйшимъ представителемъ химическихъ соединеній олова, какъ двухвалентнаго металла, является *хлористое олово* $SnCl_2$. Соединеніе это получается прямымъ раствореніемъ металлическаго олова въ соляной кислотѣ и можетъ быть разсматриваемо, какъ соль этой кислоты. Хлористое олово представляетъ собою твердое тѣло, выдѣляющееся изъ растворовъ въ видѣ безцвѣтныхъ кристалловъ, состава $SnCl_2 . 2H_2O$.

Хлористое олово хорошо растворимо въ водѣ, и, благодаря своей способности къ дальнѣйшему окисленію и переходу въ состояніе четырехвалентнаго олова, оно является *сильнымъ возстановителемъ;* соли окиси желѣза и мѣди возстановляются хлористымъ оловомъ въ соли закиси, а изъ солей ртути и благородныхъ металловъ оно выдѣляетъ прямо свободные металлы.

Примѣромъ такого возстановленія можетъ служить такая реакція:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4.$$

При дѣйствіи на водный растворъ хлористаго олова ще-

лочами, изъ него выдѣляется бѣлый осадокъ *гидрата закиси олова:*

$$SnCl_2 + 2KOH = 2KCl + Sn(OH)_2.$$

Гидратъ закиси олова растворяется въ избыткѣ щелочей, что служитъ указаніемъ на то, какъ слабо въ немъ проявляются основныя свойства.

При накаливаніи же его въ струѣ углекислаго газа, онъ переходитъ въ черное тѣло состава безводной *закиси олова* $SnO$.

Подъ дѣйствіемъ сѣрнистаго водорода на растворъ хлористаго олова, изъ него выдѣляется сѣрнистое олово состава $SnS$, имѣющее видъ бураго аморфнаго осадка; оно хорошо растворяется въ крѣпкой соляной кислотѣ съ выдѣленіемъ сѣрнистаго водорода, но въ сѣрнистыхъ щелочахъ нерастворимо.

## Свинецъ $Pb = 206,4$.

Обладая еще большимъ, чѣмъ олово, атомнымъ вѣсомъ, свинецъ занимаетъ въ IV группѣ періодической системы такое же положеніе, какъ висмутъ въ пятой. По своимъ физическимъ свойствамъ онъ представляетъ собою настоящій металлъ; въ химическихъ же соединеніяхъ его преобладаютъ основныя свойства, и только въ высшемъ окислѣ его $PbO_2$ сохраняются отчасти свойства слабо кислотныя.

Металлъ свинецъ, благодаря значительной легкости его добыванія и своей легкоплавкости, былъ извѣстенъ человѣку, подобно олову, уже въ древности. Въ природѣ онъ довольно распространенъ и находится, главнымъ образомъ, въ видѣ своего сѣрнистаго соединенія $PbS$, которое подъ названіемъ *свинцоваго блеска* является его главнѣйшей рудой.

Для добыванія металлическаго свинца руда его сперва обжигается въ особыхъ печахъ, при чемъ сѣрнистый свинецъ переходитъ отчасти въ окись $PbO$ и отчасти въ сѣрнокислый свинецъ $PbSO_4$, согласно уравненіямъ:

$$PbS + 3O = PbO + SO_2$$
$$PbS + 4O = PbSO_4.$$

Полученная послѣ обжиганія масса прокаливается затѣмъ безъ доступа воздуха, при чемъ возстановляется металлическій свинецъ, согласно двумъ слѣдующимъ реакціямъ:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2.$$
$$PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2.$$

Такимъ образомъ, въ этихъ реакціяхъ роль возстановителя играетъ самъ сѣрнистый свинецъ. Получаемый при этомъ металлъ, такъ называемый *веркблей*, нерѣдко содержитъ еще серебро (находившееся въ свинцовой рудѣ), отдѣленіе котораго разсматривается дальше при описаніи этого металла.

Свинецъ представляетъ собою тяжелый металлъ, удѣльн. вѣса 11,37 и плавящійся при 300°; онъ очень мягокъ и тягучъ, почему и примѣняется для приготовленія посредствомъ прессованія въ нагрѣтомъ состояніи трубъ, примѣняемыхъ при устройствѣ водопроводовъ, а также листовъ для обкладки внутри сосудовъ, назначенныхъ для сѣрной кислоты, и камеръ для ея фабрикаціи. Свинецъ легко рѣжется ножемъ и въ свѣжемъ разрѣзѣ имѣетъ голубовато-сѣрый цвѣтъ и металлическій блескъ, который, однако, скоро исчезаетъ, благодаря образованію на поверхности срѣза легкаго слоя окисловъ.

Во влажномъ воздухѣ металлическій свинецъ окисляется очень быстро, но только съ поверхности, и потому это одинъ изъ очень постоянныхъ при храненіи металловъ; въ чистой совершенно водѣ онъ немного растворимъ, вслѣдствіе образованія растворимаго гидрата окиси $Pb(OH)_2$; воды же природныя, въ которыхъ содержатся хоть въ небольшомъ количествѣ углекислыя или сѣрнокислыя соли, на него совершенно не дѣйствуютъ. Это очень важно, такъ какъ свинецъ для высшихъ организмовъ очень ядовитъ, и постоянное поглощеніе его, хотя бы въ ничтожныхъ количествахъ, медленно отравляетъ ихъ. Большая часть кислотъ (сѣрная, соляная) свинцомъ совершенно не разлагаются, и для того, чтобы онъ въ нихъ растворился, онъ долженъ быть первоначально окисленъ; лучшимъ растворителемъ для него является азотная кислота, съ которой онъ образуетъ легко растворимую въ водѣ соль $Pb(NO_3)_2$.

Свинецъ примѣняется въ нѣкоторыхъ сплавахъ: съ оловомъ—припой, съ сурьмой—типографскій металлъ для отливки шрифтовъ и пульный сплавъ (съ 2—3% сурьмы).

Съ кислородомъ свинецъ образуетъ два соединенія:

$PbO_2$ —перекись свинца, или свинцовый ангидридъ.

$PbO$ — окись свинца.

Важнѣйшими химическими соединеніями свинца являются окись его $PbO$ и рядъ соотвѣтствующихъ ей солей, въ которыхъ онъ является двухвалентнымъ металломъ. Однако, въ

этихъ соединеніяхъ положеніе свинца въ нечетномъ ряду IV группы замѣтно сказывается въ его способности легко образовать основныя соли, особенно характерныя для элементовъ, обладающихъ въ окислахъ ихъ слабо основной природой. Что касается перекиси свинца, то ея кислотныя свойства развиты очень слабо; кислоты, соотвѣтствующей свинцовому ангидриду, не извѣстно, и можно получить только ея соли щелочныхъ металловъ.

## Соединенія окиси свинца.

При накаливаніи свинца на воздухѣ, онъ легко превращается въ *окись* PbO, имѣющую видъ желтаго аморфнаго порошка и называемую въ этомъ состояніи *массикотомъ*; если же окисленіе свинца ведется при высокой температурѣ, окись его при этомъ сплавляется и по остываніи получается въ видѣ красновато-желтой массы, разсыпающейся въ ромбическія чешуйки, и въ этомъ видѣ она уже называется *свинцовымъ глетомъ*. Она находитъ себѣ широкое примѣненіе при фабрикаціи стекла и отчасти въ красильномъ дѣлѣ.

При дѣйствіи щелочей на растворы солей свинца, изъ нихъ легко выдѣляется *гидратъ окиси* его, состава $Pb(OH)_2$, въ видѣ бѣлаго клочковатаго осадка, растворимаго въ избыткѣ щелочей, напримѣръ:

$$PbCl_2 + 2KOH = 2KCl + Pb(OH)_2;$$

гидратъ этотъ легко теряетъ воду и тоже переходитъ въ окись PbO.

*Окись свинца* является важнѣйшимъ и наиболѣе постояннымъ его окисломъ; она имѣетъ ясно основныя свойства, смѣшанная съ водой, сообщаетъ ей щелочную реакцію и во влажномъ состояніи притягиваетъ изъ воздуха углекислый газъ $CO_2$, образуя съ нимъ соль углекислаго свинца $PbCO_3$. Растворяясь въ кислотахъ, она образуетъ различныя соли свинца, большая часть которыхъ трудно растворимы въ водѣ.

*Азотнокислый свинецъ* $Pb(NO_3)_2$ получается прямымъ раствореніемъ металлическаго свинца или окиси его въ разведенной азотной кислотѣ и выдѣляется изъ раствора въ видѣ прозрачныхъ кристалловъ безводной соли, хорошо растворимыхъ въ водѣ; крѣпкая азотная кислота осаждаетъ эту соль изъ ея водныхъ растворовъ и на самый свинецъ въ металлическомъ состояніи почти совершенно не дѣй-

ствуетъ. При кипяченіи воднаго раствора соли $Pb(NO_3)_2$ съ окисью свинца, образуется основная соль такого состава: $Pb(NO_3)_2 . Pb(OH)_2$.

*Хлористый свинецъ* $PbCl_2$ представляетъ собою соль, трудно растворимую въ водѣ холодной, но хорошо въ горячей, и кристаллизуется изъ раствора въ видѣ прозрачныхъ, безводныхъ иглъ.

*Сѣрнокислый свинецъ* $PbSO_4$ получается легко при смѣшеніи раствора какой-нибудь соли свинца съ сѣрной кислотой или растворимой, сѣрнокислой солью; онъ представляетъ собою очень тяжелую бѣлую соль, почти совершенно нерастворимую въ водѣ. Образованіемъ тонкаго слоя этой соли на поверхности свинца, при дѣйствіи на него сѣрной кислоты, и нужно объяснить нерастворимость въ ней этого металла, примѣняемаго въ большихъ количествахъ для свинцовыхъ камеръ на фабрикахъ сѣрной кислоты и трубъ для переливанія ея. Соль эта встрѣчается и въ природѣ въ ромбическихъ кристаллахъ.

*Уксуснокислый свинецъ* $Pb(C_2H_3O_2)_2 3H_2O$, или *свинцовый сахаръ*, готовится раствореніемъ свинцоваго глета въ уксусной кислотѣ и кристаллизаціей изъ сгущеннаго, посредствомъ выпариванія, раствора. Это одна изъ важнѣйшихъ въ техникѣ солей свинца, примѣняемая въ большихъ количествахъ для фабрикаціи свинцовыхъ бѣлилъ. Соль эта хорошо растворима въ водѣ.

*Углекислый свинецъ* $PbCO_3$ встрѣчается въ природѣ и представляетъ собою свинцовую руду, довольно широко распространенную на Алтаѣ. Однако, въ практическомъ отношеніи наибольшій интересъ имѣетъ не эта средняя соль, а такъ называемыя *свинцовыя бѣлила*, представляющія собою основную соль состава $2PbCO_3 . Pb(OH)_2$.

Для приготовленія этой, весьма распространенной, бѣлой краски берутъ водный растворъ уксуснosвинцовой соли $(C_2H_3O_2)_2Pb$ и взбалтываютъ его съ глетомъ $PbO$, при чемъ образуется основная, уксусносвинцовая соль состава $(C_2H_3O_2)_2Pb . 3Pb(OH)_2$; пропуская черезъ растворъ этой соли углекислый газъ, получаютъ основную, углекислую соль свинца, по реакціи:

$$(C_2H_3O_2)_2Pb . 3Pb(OH)_2 + 2CO_2 = 2PbCO_3 . Pb(OH)_2 + (C_2H_3O_2)_2 Pb.$$

Образовавшіяся свинцовыя бѣлила осѣдаютъ на дно сосуда въ видѣ тяжелаго бѣлаго осадка, а остающаяся въ

растворѣ средняя уксусно-свинцовая соль снова переводится глетомъ въ основную и т. д.

Свинцовыя бѣлила ядовиты и, кромѣ того, подъ дѣйствіемъ сѣрнистаго водорода способны чернѣть, а потому нерѣдко сверхъ слоя свинцовыхъ бѣлилъ кроютъ еще цинковыми бѣлилами, состоящими изъ окиси цинка $ZnO$.

Къ соединеніямъ окиси свинца относится еще *сѣрнистый свинецъ* $PbS$, легко образующійся въ видѣ чернаго осадка при дѣйствіи сѣрнистаго водорода на растворимыя соли свинца; напримѣръ:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3.$$

Реакціей этой часто пользуются, желая обнаружить присутствіе сѣрнистаго водорода въ воздухѣ. Для этого берутъ обыкновенно бумажку, смоченную растворомъ уксусной или азотнокислой соли свинца; въ присутствіи сѣрнистаго водорода бумажка темнѣетъ. Природное соединеніе этого состава представляетъ важнѣйшую руду свинца—свинцовый блескъ.

## Перекись свинца, или свинцовый ангидридъ.

Накаливая осторожно окись свинца на воздухѣ, ее можно окислить еще больше, при чемъ, однако, перекиси свинца не образуется, а получается порошокъ ярко-краснаго цвѣта, называемый *сурикомъ* (хорошая краска) и имѣющій химическій составъ $Pb_3O_4$. Соединеніе это не представляетъ собою самостоятельнаго окисла и разсматривается, какъ соль, образовавшаяся изъ двухъ окисловъ свинца, при чемъ окись свинца играетъ роль основанія, а перекись—ангидрида; такимъ образомъ, химическій составъ сурика можетъ быть выраженъ формулой:

$$2PbO.PbO_2.$$

Если обработать сурикъ слабой азотной кислотой, она растворитъ входящую въ составъ его окись свинца, образуя съ нею азотносвинцовую соль; а въ остаткѣ получится бурый порошокъ состава $PbO_2$, который и представляетъ собою перекись свинца.

Перекись свинца по химической природѣ представляетъ несомнѣнно ангидридъ, и, при раствореніи ея въ крѣпкомъ растворѣ ѣдкаго кали, образуется соль $K_2PbO_3$, соотвѣтствующая кислотѣ $H_2PbO_3$.

Перекись свинца примѣняется въ значительныхъ количествахъ въ химической промышленности, какъ хорошій окислитель.

Большое практическое значеніе имѣетъ образованіе перекиси свинца $PbO_2$ при разложеніи сѣрнокислаго свинца $PbSO_4$, въ присутствіи разведенной сѣрной кислоты, электрическимъ токомъ, что находитъ себѣ важное примѣненіе въ устройствѣ *электрическихъ аккумуляторовъ*.

*Основныя соли.* Разсматривая реакцію взаимодѣйствія кислотъ съ гидратами основаній, мы уже видѣли возможность образованія такъ называемыхъ кислыхъ солей, — если только основанія не хватаетъ для полнаго насыщенія взятой кислоты; напримѣръ:

$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O.$$

Возможенъ и обратный случай, когда кислоты не хватитъ для полнаго насыщенія взятаго гидрата основанія; тогда и образуются именно основныя соли, которыя можно разсматривать, какъ гидратъ основанія съ замѣной части имѣющихся въ немъ гидроксиловъ остаткомъ той или другой кислоты. Напримѣръ, образованіе основной соли азотнокислаго свинца можно представить уравненіемъ:

$$Pb(OH)_2 + HNO_3 = Pb(OH)NO_3 + H_2O.$$

Образованіе основныхъ солей свойственно преимущественно слабымъ основаніямъ и слабымъ кислотамъ; при этомъ составъ ихъ выражается чаще всего въ видѣ комбинаціи средней соли даннаго металла и его основного окисла въ безводномъ состояніи или въ видѣ гидрата. Такъ, среднія соли свинца:

$$Pb(NO_3)_2;\ PbCO_3;$$

основныя соли его имѣютъ составъ:

$$Pb(NO_3)_2 . Pb(OH)_2;\ 2PbCO_3 . Pb(OH)_2.$$

Средняя, углекислая соль мѣди имѣетъ составъ $CuCO_3$; основныя же, углекислыя соли ея:

$$CuCO_3 . Cu(OH)_2;\ 2CuCO_3 . Cu(OH)_2.$$

## III ГРУППА ПЕРІОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Важнѣйшими представителями этой группы служатъ:

Боръ . . . . . . . . $B = 11$.
Алюминій. . . . . $Al = 27$.

Элементы этой группы, обладая высшимъ окисломъ формы $R_2O_3$, служатъ переходомъ отъ II-й группы элементовъ съ высшимъ окисломъ RO ясно основной природы къ IV группѣ, въ высшемъ окислѣ которой $RO_2$ отчетливо проявляются свойства кислотныя. Такимъ образомъ, характернымъ признакомъ III группы элементовъ является *промежуточная химическая природа* ихъ окисловъ. Однако, въ борѣ, низшемъ по атомному вѣсу элементѣ, проявляются исключительно свойства металлоида, и настоящимъ представителемъ элементовъ промежуточной природы является алюминій, окись котораго $Al_2O_3$ одинаково легко взаимодѣйствуетъ какъ съ основаніями, такъ и съ ангидридами; при этомъ образуется два ряда солей алюминія, въ которыхъ онъ въ первомъ случаѣ играетъ роль металлоида, а во второмъ—роль металла.

Элементы III группы во всѣхъ своихъ соединеніяхъ трехвалентны.

## Б о р ъ (B = 11).

Въ природѣ боръ распространенъ преимущественно въ видѣ своихъ важнѣйшихъ соединеній - борной кислоты $H_3BO_3$ и буры $Na_2B_4O_7$; оба эти соединенія находятся въ довольно значительныхъ количествахъ въ нѣкоторыхъ озерахъ Америки и Азіи, борная же кислота выдѣляется еще вмѣстѣ съ водяными парами изъ трещинъ въ почвѣ нѣкоторыхъ мѣстностей съ остатками вулканической дѣятельности въ Тосканѣ.

Для добыванія самаго *бора* можно воспользоваться его кислороднымъ соединеніемъ ($B_2O_3$), сплавляя его такъ же, какъ это дѣлается для кремнія, съ металлическимъ магніемъ или алюминіемъ. Въ зависимости отъ способа полученія боръ является въ нѣсколькихъ видоизмѣненіяхъ,—по крайней мѣрѣ, одномъ аморфномъ и одномъ кристаллическомъ; *аморфный боръ* представляетъ собою черный, аморфный порошокъ уд. вѣса 2,5, очень похожій на уголь и способный на воздухѣ легко окисляться; *кристаллическое видоизмѣненіе* замѣчательно по своей твердости, напоминающей алмазъ.

При накаливаніи на воздухѣ аморфный боръ горитъ яркимъ пламенемъ и превращается въ борный ангидридъ $B_2O_3$.

*Борная кислота* $B(OH)_3$ и соотвѣтствующій ей *борный ангидридъ* $B_2O_3$ являются важнѣйшими соединеніями бора. Природная борная кислота всегда имѣетъ нѣкоторыя при-

мѣси, придающія ей желтоватую окраску и потому для полученія ея въ чистомъ состояніи ее растворяютъ въ горячей водѣ и нѣсколько разъ перекристаллизовываютъ, или же переводятъ ее дѣйствіемъ соды въ натріевую соль (буру), которая легче выдѣляется изъ растворовъ въ чистомъ состояніи, и разлагаютъ ее затѣмъ слабой соляной кислотой, что можетъ быть представлено слѣдующими уравненіями:

$$4H_3BO_3 + Na_2CO_3 = Na_2B_4O_7 + CO_2 + 6H_2O$$
$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

Чистая борная кислота имѣетъ видъ блестящихъ безцвѣтныхъ листочковъ, трудно растворима въ водѣ холодной, но хорошо въ горячей. Кислотныя свойства у борной кислоты развиты очень слабо, и водный растворъ ея имѣетъ едва замѣтную кислую реакцію; а на куркумовую бумажку онъ дѣйствуетъ, какъ щелочь (изъ желтаго цвѣта превращаетъ ее въ бурый), въ чемъ отчасти и проявляется промежуточная химическая природа борнаго ангидрида $B_2O_3$.

Борная кислота по своему составу является высшимъ предѣльнымъ гидратомъ и можетъ быть названа *ортоборной кислотой*, а при накаливаніи она постепенно выдѣляетъ молекулы воды и превращается въ слѣдующія кислоты:

при 100° . . . $H_3BO_3 = H_2O + HBO_2$ . . *метаборная кислота*,
при 140°. . . $4H_3BO_3 = 5H_2O + H_2B_4O_7$ . . *четырехборная кислота*,

наконецъ, еще при болѣе сильномъ накаливаніи борная кислота теряетъ всю воду и превращается въ ангидридъ:

$$2H_3BO_3 - 3H_2O = B_2O_3.$$

Борная кислота представляетъ собою хорошее антисептическое средство.

При кипяченіи водныхъ растворовъ борной кислоты, она отчасти улетучивается вмѣстѣ съ водяными парами, въ чемъ представляетъ полную противоположность своему ангидриду, нелетучему даже при очень сильномъ накаливаніи; она еще болѣе летуча съ парами виннаго спирта, и потому, если зажечь спиртъ, налитый въ чашечку съ небольшимъ количествомъ борной кислоты, пламя его окрашивается въ красивый зеленый цвѣтъ, чѣмъ пользуются при аналитическихъ работахъ.

*Борный ангидридъ* $B_2O_3$ представляетъ собою безцвѣтную, стеклообразную массу; при раствореніи въ водѣ онъ даетъ борную кислоту, со щелочами же—ея соли. Интересно, что

борная кислота, будучи слабой и мало энергичной въ отношеніи ея способности насыщать щелочи въ водномъ растворѣ, при сплавленіи съ другими солями въ сухомъ видѣ, имѣетъ способность вытѣснять изъ нихъ самыя энергичныя кислоты и превращать эти соли въ борныя; объясняется это тѣмъ, что борная кислота обращается при этомъ въ нелетучій борный ангидридъ, который и вытѣсняетъ изъ солей всѣ сравнительно легко летучія кислоты.

*Соли*, соотвѣтствующія ортоборной кислотѣ $B(OH)_3$, совершенно неизвѣстны; важнѣйшая же борная соль—*бура* $Na_2B_4O_7$ соотвѣтствуетъ по своему составу четырехборной кислотѣ $H_2B_4O_7$.

Бура, какъ указано выше, является однимъ изъ наиболѣе распространенныхъ въ природѣ соединеній бора и добывается прямо изъ нѣкоторыхъ озеръ; отчасти же ее готовятъ искусственно, изъ нечистой борной кислоты, насыщая растворъ ея содой. Она кристаллизуется въ призматическихъ кристаллахъ, имѣющихъ составъ $Na_2B_4O_7 10H_2O$. При накаливаніи бура теряетъ кристаллизаціонную воду и сплавляется въ безцвѣтную массу, имѣющую при остываніи видъ стекла. Если же ее сплавлять съ какими-нибудь окислами металловъ, то образуются двойныя, борныя соли, которыя послѣ остыванія получаются въ видѣ стекловидныхъ перловъ, окрашенныхъ въ различные цвѣта; этой способностью буры пользуются въ химическомъ анализѣ, а также при спаиваніи металловъ, для очищенія ихъ поверхности отъ окисловъ.

Подобно самой борной кислотѣ, бура представляетъ собою хорошее антисептическое (противогнилостное) средство; кромѣ того, ею пользуются, какъ примѣсью, въ производствѣ нѣкоторыхъ спеціальныхъ сортовъ стекла и эмалей.

Изъ другихъ соединеній бора интересны: *хлористый боръ* $BCl_3$ (безцвѣтная жидкость), который представляетъ собою хлорангидридъ борной кислоты и разлагается водой, по реакціи:

$$BCl_3 + 3H(OH) = B(OH)_3 + 3HCl,$$

и *азотный боръ* BN, легко образующійся прямымъ соединеніемъ аморфнаго бора съ азотомъ, въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка, который отличается большимъ постоянствомъ.

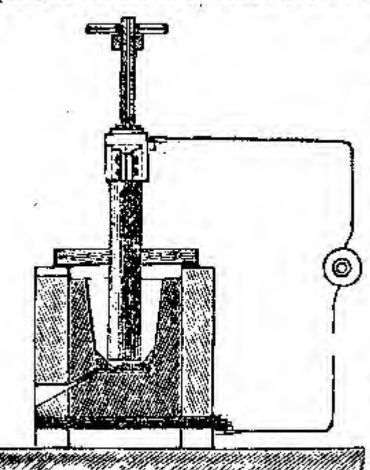
## Алюминій.

Алюминій представляетъ собою типичный и наиболѣе важный элементъ III группы періодической системы. Онъ

широко распространенъ на земной поверхности и на ряду съ кремніемъ входитъ въ составъ большинства природныхъ силикатовъ: глины, полевого шпата, слюды и др.; кромѣ того, онъ довольно часто встрѣчается въ видѣ двойныхъ хлористыхъ солей съ натріемъ и, наконецъ, въ видѣ своей окиси, или такъ называемаго глинозема $Al_2O_3$, и его гидратовъ. Извѣстные драгоцѣнные камни, рубинъ и сапфиръ, по химическому составу представляютъ чистый, кристаллическій глиноземъ, окрашенный нѣкоторыми примѣсями въ красный и синій цвѣта; того же цвѣта и корундъ, камень, уступающій по своей твердости только алмазу. Минералъ бокситъ, который служитъ исходнымъ матеріаломъ для полученія металлическаго алюминія, представляетъ гидратъ глинозема состава $Al_2O_3.2H_2O$.

Химическія соединенія алюминія были извѣстны съ первыхъ шаговъ существованія химіи; свое названіе алюминій получилъ отъ слова alumen, наименованія одной изъ важнѣйшихъ солей алюминія, а именно квасцовъ.

*Металлическій алюминій* былъ полученъ впервые Велеромъ (въ 1822 г.) посредствомъ нагрѣванія его хлористаго соединенія—$AlCl_3$ съ металлическимъ натріемъ. Въ настоящее время онъ готовится въ большихъ количествахъ прямо изъ глинозема $Al_2O_3$; съ этой цѣлью окись алюминія накаливается посредствомъ вольтовой дуги, получаемой отъ сильнаго электрическаго тока въ особой печи, въ которой положительнымъ полюсомъ служитъ угольный стержень, а отрицательнымъ сама печь (рис. 36). Сплавленный глиноземъ разлагается токомъ, при чемъ отдѣляющійся кислородъ идетъ на сожиганіе угольнаго электрода, а металлическій алюминій сплавляется въ свободномъ состояніи и можетъ быть выпущенъ изъ печи черезъ отверстіе, находящееся въ нижней ея части.


Рис. 36. Электрическая печь Вильсона.

Металлическій алюминій представляетъ собою бѣлый, голубоватый металлъ, отличающійся значительнымъ постоянствомъ на воздухѣ. Онъ хорошо проводитъ теплоту и электричество. Пла-

вится при 632° и легко поддается механической обработкѣ разнаго рода. Благодаря его легкости (удѣльн. вѣсъ 2,7), красивому внѣшнему виду и значительной прочности, имѣется не мало попытокъ къ практическому примѣненію алюминія въ техникѣ; къ сожалѣнію, будучи очень устойчивымъ въ отношеніи влажности и чистой воды, онъ легко поддается дѣйствію растворовъ различныхъ солей и щелочей.

Въ слабыхъ соляной и сѣрной кислотахъ, а также въ щелочахъ (ѣдкомъ натрѣ и кали) алюминій растворяется съ выдѣленіемъ водорода; крѣпкая азотная кислота на него не дѣйствуетъ.

Замѣчательно, что, будучи въ значительныхъ массахъ даже при высокихъ температурахъ очень постояннымъ металломъ, алюминій въ видѣ порошка или тонкихъ листочковъ при накаливаніи до бѣлаго каленія очень быстро и энергично горитъ; на этомъ, между прочимъ, основывается лабораторный способъ Гольдшмита для добыванія нѣкоторыхъ металловъ изъ ихъ рудъ въ совершенно чистомъ видѣ.

Съ этой цѣлью смѣшиваютъ чистое кислородное соединеніе добываемаго металла съ порошкомъ алюминія въ такой пропорціи, чтобы этотъ металлъ имѣлъ достаточное количество кислорода для своего полнаго сгоранія въ глиноземъ; напримѣръ, для окиси желѣза съ алюминіемъ пропорція эта можетъ быть разсчитана по уравненію:

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe.$$

Приготовленную смѣсь помѣщаютъ въ огнеупорный тигель, и затѣмъ воспламеняютъ ее посредствомъ особаго запала, состоящаго изъ смѣси порошка алюминія и перекиси барія и снабженнаго небольшимъ кусочкомъ ленточки металлическаго магнія. Разъ воспламенившись, смѣсь продолжаетъ горѣть, развивая чрезвычайно высокую температуру (2500°—3000°), при чемъ алюминій превращается въ глиноземъ, а образовавшійся чистый металлъ сплавляется и собирается на днѣ тигля. Способъ Гольдшмита находитъ себѣ примѣненіе для добыванія въ чистомъ состояніи металловъ желѣза, марганца и хрома, а также во многихъ техническихъ работахъ, гдѣ встрѣчается необходимость имѣть небольшія количества расплавленнаго желѣза. За послѣднее время имѣются попытки примѣненія смѣсей порошкообразнаго алюминія съ амміачной селитрой, какъ взрывчатаго вещества (аммоналъ).

Алюминій легко образуетъ со многими металлами сплавы,

и въ промышленности примѣняется не столько чистый металлъ, сколько сплавы его съ мѣдью различнаго состава; очень интересна такъ называемая алюминіевая бронза (сплавъ мѣди съ 5—12% Al), отличающаяся красивымъ золотистымъ цвѣтомъ и большимъ постоянствомъ. Ничтожная прибавка алюминія (0,1%) въ сталь дѣлаетъ ее очень однородной и способной отливаться въ формы безъ пузырей и пустотъ.

*Окись алюминія, или глиноземъ* $Al_2O_3$, получается легко въ видѣ своего гидрата $Al(OH)_3$ при дѣйствіи щелочей на растворимыя соли алюминія, въ видѣ безцвѣтнаго студенистаго осадка; при нагрѣваніи въ воздухѣ гидратъ этотъ постепенно теряетъ воду, превращаясь въ новые гидраты, болѣе бѣдные водой:

$$Al_2O_3.3H_2O \rightarrow Al_2O_3.2H_2O \rightarrow Al_2O_3.H_2O,$$

а при сильномъ накаливаніи изъ гидрата глинозема выдѣляется вся вода, и онъ превращается въ безводную окись:

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O.$$

Безводный глиноземъ имѣетъ видъ бѣлаго аморфнаго порошка, способнаго сплавляться при 2000° въ стекловидную, прозрачную массу; въ кислотахъ онъ нерастворимъ, и для того, чтобы вступить вообще въ какую-нибудь реакцію, онъ долженъ быть сперва сплавленъ съ кислымъ сѣрнокислымъ каліемъ ($KHSO_4$) или прямо со щелочью.

Гидратъ же глинозема $Al(OH)_3$, наоборотъ, вступаетъ очень легко въ реакцію какъ съ кислотами, такъ и со щелочами, въ чемъ и сказывается его промежуточная химическая природа. При раствореніи воднаго глинозема въ щелочахъ образуются такъ называемые *алюминаты*, въ которыхъ онъ играетъ роль кислоты; напримѣръ, съ ѣдкимъ натромъ образуется алюминатъ натрія, по реакціи:

$$Al(OH_3) + 3NaOH = Al(ONa)_3 + 3H_2O;$$

онъ представляетъ собою твердое тѣло, хорошо растворимое въ водѣ. Какъ это видно изъ формулы алюмината, въ немъ алюминій играетъ роль металлоида. Образованіемъ алюминатовъ можно объяснить способность самого металлическаго алюминія растворяться въ щелочахъ, по реакціи:

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O = 3H_2 + 2AlNaO_2.$$

Образующійся въ этой реакціи алюминатъ $AlNaO_2$ соотвѣтствуетъ полному гидрату состава $AlHO_2$.

Растворяясь въ кислотахъ, водный глиноземъ образуетъ

соотвѣтственныя соли, какъ трехвалентный металлъ, напримѣръ:

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$$

Водный глиноземъ обладаетъ интересной способностью соединяться съ красящими веществами, давая при этомъ неотмываемыя водой окрашенныя соединенія, называемыя лаками; этимъ свойствомъ пользуются, примѣняя водный глиноземъ, какъ *протраву*, въ дѣлѣ окрашиванія тканей. Съ этой цѣлью ткани пропитываютъ сперва растворомъ уксусноалюминіевой соли и затѣмъ высушиваютъ ихъ; при этомъ уксусноалюминіевая соль разлагается, выдѣляя уксусную кислоту и водный глиноземъ, который и пропитываетъ ткань, прочно соединяясь съ ея волокнами. Если подготовленную такимъ образомъ ткань окрасить, то краска связывается очень прочно съ глиноземомъ и при посредствѣ его крѣпко удерживается на ткани.

Промежуточная химическая природа проявляется и въ галоидныхъ соединеніяхъ алюминія, лучшимъ представителемъ которыхъ можетъ служить *хлористый алюминій* $AlCl_3$. Онъ можетъ быть полученъ изъ глинозема, по общему способу, накаливаніемъ смѣси его съ углемъ въ струѣ хлора, или же прямо изъ металлическаго алюминія, нагрѣваніемъ его въ струѣ хлористаго водорода. Хлористый алюминій представляетъ твердое, кристаллическое тѣло, расплывающееся на воздухѣ и способное легко растворяться въ водѣ съ большимъ выдѣленіемъ тепла; при выпариваніи воднаго раствора его выдѣляется кристаллическая соль $AlCl_3 . 2H_2O$, способная, однако, при нагрѣваніи разлагаться съ образованіемъ хлористаго водорода и воднаго глинозема, по реакціи, свойственной уже хлорангидридамъ:

$$AlCl_3 + 3(HO)H = Al(OH)_3 + 3HCl.$$

Хлористый алюминій имѣетъ большое значеніе въ органической химіи, гдѣ имъ пользуются для синтеза, т.-е. для приготовленія многихъ органическихъ соединеній.

## Соли алюминія.

Изъ всѣхъ солей алюминія наибольшее значеніе имѣетъ *сѣрнокислый алюминій* $Al_2(SO_4)_3$. Онъ готовится въ значительныхъ массахъ прямымъ раствореніемъ воднаго глинозема $Al(OH)_3$ въ сѣрной кислотѣ и выдѣляется изъ достаточно сгущенныхъ растворовъ въ кристаллахъ состава $Al_2(SO_4)_3 . 16H_2O$.

Ту же соль можно получить нагрѣваніемъ наиболѣе распространеннаго въ природѣ соединенія алюминія, а именно глины, съ сѣрной кислотой.

Водный растворъ сѣрнокислаго алюминія имѣетъ кислую реакцію и хорошо растворяетъ довольно значительныя количества воднаго глинозема, что зависитъ, конечно, отъ слабыхъ основныхъ свойствъ глинозема. При смѣшеніи раствора этой соли съ растворами сѣрнокислыхъ солей щелочныхъ металловъ (Ka, Na, $NH_4$) легко образуются двойныя сѣрнокислыя соли, называемыя *квасцами*, которые значительно менѣе растворимы въ водѣ, чѣмъ отдѣльныя соли, и потому, вскорѣ послѣ смѣшенія, выдѣляются въ значительной массѣ изъ раствора въ кристаллическомъ состояніи. По химическому составу всѣ квасцы совершенно одинаковы и могутъ быть представлены такъ:

$$\left.\begin{matrix} K_2SO_4 \\ Al_2(SO_4)_3 \end{matrix}\right\} 24H_2O \ldots\ldots\ldots 2KAl(SO_4)_2 12H_2O.$$

$$\left.\begin{matrix} Na_2SO_4 \\ Al_2(SO_4)_3 \end{matrix}\right\} 24H_2O \ldots\ldots\ldots 2NaAl(SO_4)_2 \,.\, 12H_2O.$$

$$\left.\begin{matrix} (NH_4)_2SO_4 \\ Al_3(SO_4)_3 \end{matrix}\right\} 24H_2O \ldots\ldots\ldots,\, 2(NH_4)Al(SO_4)_2 \,.\, 12H_2O.$$

Интересно при этомъ то, что подобныя же двойныя сѣрнокислыя соли существуютъ не только для алюминія, но также еще для хрома и желѣза, и всѣ эти соли, называемыя вообще квасцами, имѣютъ одинаковый составъ, кристаллизуются въ одной и той же кристаллической формѣ *октаэдра* (рис. 37) и могутъ служить хорошимъ примѣромъ явленія, называемаго въ химіи *изоморфизмомъ*. Наиболѣе извѣстны и примѣняются въ значительныхъ количествахъ *обыкновенные*, или *каліевые, квасцы*—$KAl(SO_4)_2 \,.\, 12H_2O$; они представляютъ безцвѣтную соль, которая, благодаря своей способности легко кристаллизоваться, можетъ быть приготовлена въ совершенно чистомъ видѣ. Квасцы трудно растворимы въ холодной водѣ, но хорошо въ горячей; растворъ ихъ имѣетъ кислую реакцію и особый вяжущій вкусъ; подъ дѣйствіемъ щелочей изъ него легко выдѣляется водный глиноземъ, по реакціи:

$$KAl(SO_4)_2 + 3KOH = Al(OH)_3 + 2K_2SO_4,$$

на чемъ основано издавна примѣненіе квасцовъ въ красильномъ дѣлѣ.

*Глина* по химическому составу представляетъ также одну изъ солей алюминія, а именно силикатъ его, и можетъ быть

представлена формулой $Al_2O_3 . 2SiO_2 \ 2H_2O$. Это широко рас-

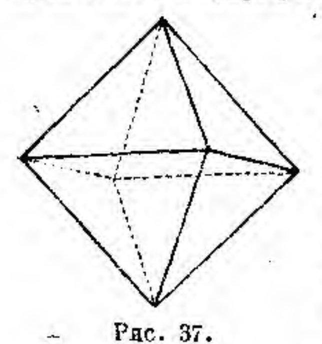


Рис. 37.

пространенное въ природѣ и всѣмъ хорошо извѣстное землистое вещество является однимъ изъ продуктовъ разрушенія водой и отчасти вывѣтриванія горныхъ породъ, заключающихъ въ себѣ полевой шпатъ $K_2O.Al_2O_3 6SiO_2$ и другіе, подобные ему, двойные силикаты. Химическій процессъ этого разложенія названныхъ силикатовъ состоитъ въ томъ, что щелочные металлы, подъ вліяніемъ растворенняго въ водѣ углекислаго газа, переходятъ отчасти въ углекислыя соли, а отчасти прямо выщелачиваются ею въ видѣ кремневокислыхъ солей; въ остаткѣ же получается простой силикатъ алюминія, т.-е. глина въ смѣси съ пескомъ, состоящимъ изъ кремнезема. Дальнѣйшее раздѣленіе этихъ веществъ идетъ уже чисто механическимъ путемъ: проточная вода легко вымываетъ легкія частицы глины и переноситъ ихъ на нѣкоторое разстояніе, отлагая затѣмъ, по мѣрѣ замедленія своего теченія, въ видѣ ровнаго пласта, а песокъ остается на мѣстѣ. Разумѣется, при этомъ глина далеко не представляетъ собою одного чистаго соединенія и имѣетъ много постороннихъ примѣсей, придающихъ ей тотъ или другой цвѣтъ.

Иногда удается найти залежи глины на самомъ мѣстѣ ея образованія, при чемъ она отличается значительной чистотой, имѣетъ совершенно бѣлый цвѣтъ и только одну примѣсь въ видѣ кварцеваго песка; такая глина называется *фарфоровой*, или *каолиномъ*, и является цѣннымъ матеріаломъ для фарфоровыхъ издѣлій.

Глина находитъ себѣ большое примѣненіе, благодаря своей способности давать въ смѣси съ водой мягкую, пластичную массу, легко принимающую всѣ формы, а послѣ высушиванія и обжиганія затвердѣвать какъ камень. На этомъ и основывается фабрикація всѣхъ глиняныхъ и фарфоровыхъ издѣлій, а также кирпича, представляющаго наиболѣе распространенный строительный матеріалъ.

Для приготовленія кирпича пользуются обыкновенно глиной, которая окрашена примѣсью окиси желѣза въ краснобурый цвѣтъ и, кромѣ того, содержитъ небольшое количество извести; приготовивши изъ глины тѣстообразную

массу, изъ нея формуютъ кирпичи, высушиваютъ ихъ и затѣмъ обжигаютъ до слабаго спеканія. Такимъ же способомъ готовится дешевая глиняная посуда; но такъ какъ послѣ обжога предметы получаются слишкомъ пористыми и не способны удерживать воду, то ихъ покрываютъ еще съ поверхности глазурью. Простѣйшій способъ наведенія глазури состоитъ въ томъ, что въ печь, гдѣ производится обжиганіе глиняныхъ предметовъ, бросается поваренная соль; подъ вліяніемъ водяныхъ паровъ и высокой температуры обжигательной печи соль отчасти разлагается на соляную кислоту и ѣдкій натръ, который, сплавляясь съ глиной, образуетъ легкоплавкій двойной силикатъ натрія и алюминія въ видѣ тонкаго стекловиднаго слоя. Для приготовленія фарфоровыхъ издѣлій пользуются чистымъ каолиномъ бѣлаго цвѣта, прибавляя къ нему иногда кварцевый песокъ или полевой шпатъ, вслѣдствіе чего при обжиганіи всѣ поры фарфора заполняются сплавленнымъ силикатомъ, и онъ получается значительно плотнѣе.

Нужно замѣтить, что глина и песокъ являются важнѣйшими составными частями культурныхъ, пахатныхъ земель, качество которыхъ находится въ зависимости отъ соотношенія этихъ, противоположныхъ по своей природѣ и значенію, составныхъ частей. Песокъ дѣлаетъ почву рыхлой, легко проницаемой для воздуха и удобной для обработки, но совершенно не удерживаетъ въ почвѣ необходимой влаги и растворенныхъ въ ней питательныхъ веществъ; глина же, наоборотъ, хорошо удерживаетъ воду и растворенныя въ ней вещества, но при большомъ содержаніи въ почвѣ дѣлаетъ ее легко ссыхающейся и трудной для обработки. Такимъ образомъ, въ доброкачественной почвѣ должно быть извѣстное соотношеніе этихъ составныхъ частей, примѣромъ чего можетъ служить хорошій черноземъ (Симбирской губерніи) слѣдующаго состава:

| | |
|---|---|
| глины . . . . . . . . . . | 46% |
| песка. . . . . . . . . . . | 40% |
| органическихъ веществъ. | 8,7% |
| влаги. . . . . . . . . . . | 6,3% |

## Химическое равновѣсіе въ неоднородныхъ системахъ.

При разсмотрѣніи вопроса о реакціяхъ двойного, или обмѣннаго разложенія, мы уже ознакомились съ основными

понятіями скорости и предѣла химическихъ реакцій, происходящихъ въ однородной системѣ; при этомъ мы видѣли, что весь ходъ химическихъ реакцій въ этомъ случаѣ совершенно опредѣляется *закономъ дѣйствующихъ массъ*. Обращаясь къ случаю *системъ неоднородныхъ*, т.-е. составленныхъ изъ нѣсколькихъ частей, самостоятельныхъ въ физическомъ смыслѣ и отдѣленныхъ одна отъ другой поверхностями раздѣла, мы скоро убѣждаемся, что для нихъ законъ дѣйствующихъ массъ не даетъ еще полнаго рѣшенія вопроса о равновѣсіи, и потому для изученія такихъ случаевъ *неоднороднаго равновѣсія* нужны какіе-нибудь новые законы и положенія, которые и даются въ ученіи, извѣстномъ подъ названіемъ *правила фазъ Гиббса*.

Для характеристики состоянія любой системы Гиббсъ пользуется особыми понятіями *компонентовъ* и *фазъ* и ихъ числовымъ соотношеніемъ. Подъ компонентами нужно разумѣть всѣ самостоятельныя въ химическомъ смыслѣ части системы; напримѣръ, какое-нибудь одно вещество, независимо отъ его физическаго состоянія, даетъ одинъ компонентъ, растворъ, составленный изъ какихъ-нибудь двухъ веществъ,—уже 2 компонента и т. д. Нужно, однако, имѣть въ виду, что при опредѣленіи числа компонентовъ нужно всегда брать наименьшее, возможное для данной системы, число ихъ; напримѣръ, если разсматривать реакцію разложенія углекислаго кальція:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2,$$

на первый взглядъ можно принять, что здѣсь три компонента, а въ дѣйствительности ихъ только два—окись кальція и углекислый газъ, такъ какъ углекислый кальцій можетъ быть полученъ изъ соединенія этихъ двухъ компонентовъ и самостоятельнаго значенія, какъ компонентъ, не имѣетъ.

Подъ фазами разумѣются самостоятельныя въ физическомъ смыслѣ части системы и рѣзко отдѣленныя другъ отъ друга поверхностями раздѣла. Такъ, напримѣръ, жидкая вода совмѣстно со своимъ паромъ даетъ 2 фазы—жидкую и газообразную; вода жидкая и ледъ—тоже 2 фазы. Насыщенный растворъ соли въ водѣ и избытокъ ея въ твердомъ состояніи даютъ 2 фазы, а водяной паръ надъ поверхностью раствора образуетъ третью фазу—газообразную.

Кромѣ числа компонентовъ и фазъ, въ каждой системѣ необходимо еще знать ея температуру и давленіе, и при по-

мощи именно этихъ физическихъ факторовъ является возможность выразить точно характеръ равновѣсія въ каждомъ частномъ случаѣ.

Въ основѣ правила фазъ Гиббса лежитъ такое положеніе: *Въ системѣ, находящейся въ равновѣсіи, число фазъ можетъ превышать число компонентовъ не болѣе, какъ на двѣ единицы, при чемъ такая система можетъ существовать только при одной опредѣленной комбинаціи температуры и давленія и называется нонваріантной.*

Такимъ образомъ, 1 компонентъ можетъ образовать не болѣе 3-хъ фазъ, 2 компонента—не болѣе 4-хъ фазъ и т. д.; и, какъ видно изъ самаго опредѣленія, во всѣхъ системахъ, подходящихъ къ такому случаю, все заранѣе опредѣлено, и не остается ни одной величины, которую можно было бы измѣнить, вслѣдствіе чего такія системы и носятъ названіе *нонваріантныхъ*. Напримѣръ, вода можетъ существовать одновременно во всѣхъ трехъ состояніяхъ (ледъ, жидкость, паръ) при одной единственной комбинаціи въ отношеніи температуры и давленія: $+ 0^0,0076$ C и 4,6 миллиметра давленія; малѣйшее измѣненіе температуры или давленія должно привести къ исчезновенію одной изъ трехъ совмѣстно находящихся фазъ. Другимъ примѣромъ нонваріантной системы можетъ служить кристаллическая соль $Na_2SO_4 . 10H_2O$, которая при температурѣ $+ 33^0$C и давленіи 1 атмосферы отчасти распадается съ выдѣленіемъ кристаллизаціонной воды и образуетъ слѣдующія 4 фазы (при 2-хъ компонентахъ):

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Na_2SO_4 . 10H_2O$ (тверд.) | $Na_2SO_4$ (тверд.) | Водный растворъ $Na_2SO_4$ | Водяной паръ |

При графическомъ выраженіи условій равновѣсія такой нонваріантной системы въ отношеніи взаимной зависимости давленія и температуры получается одна точка, опредѣляемая этими двумя координатами.

Если же число фазъ въ системѣ меньше, чѣмъ это необходимо для образованія нонваріантной системы, характеръ равновѣсія въ такихъ случаяхъ опредѣляется такъ называемой *степенью свободы*, для выраженія которой пользуются такимъ уравненіемъ:

$$F = n + 2 - p$$

гдѣ n—число компонентовъ и p—число фазъ.

Въ зависимости отъ значенія величины F, равной 1, 2, 3 и т. д., различаютъ системы *моноваріантныя*, *диваріантныя*

и т. д., при чемъ въ каждомъ частномъ случаѣ условія равновѣсія данной системы могутъ быть выражены опять въ видѣ соотношенія температуры и давленія.

*Въ системахъ моноваріантныхъ*, обладающихъ степенью свободы, равной единицѣ, можно измѣнять произвольно что-

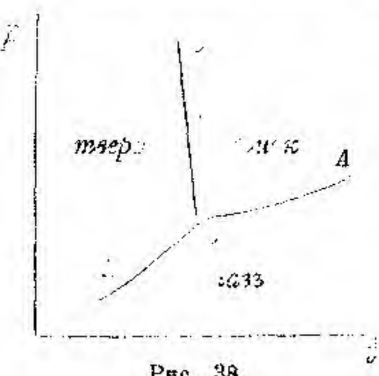



Рис. 38.

нибудь одно—или температуру или давленіе; при этомъ каждой температурѣ соотвѣтствуетъ одно строго опредѣленное давленіе, и, наоборотъ,—данному давленію соотвѣтствуетъ одна опредѣленная температура. Такимъ образомъ, при графическомъ выраженіи зависимости между температурой и давленіемъ въ подобной системѣ получится непрерывная кривая, которая и будетъ представлять условія равновѣсія данной моноваріантной системы.

Примѣромъ моноваріантной системы съ однимъ компонентомъ можетъ служить любое вещество въ двухъ находящихся совмѣстно фазахъ его, т.-е. жидкость и паръ, твердое вещество и жидкость и, наконецъ, твердое вещество и его пары; а потому, примѣняя правило фазъ, мы можемъ очень наглядно представить всѣ условія равновѣсія между всѣми тремя физическими состояніями любого вещества. Разсмотримъ это на частномъ примѣрѣ воды. Пусть кривая ОА (рис. 38) выражаетъ собою зависимость давленія паровъ воды отъ температуры, или, другими словами, условія равновѣсія жидкой и газообразной фазъ ея. Точно такъ же кривая ОВ выражаетъ зависимость давленія паровъ, отдѣляемыхъ твердымъ льдомъ, отъ температуры, или, слѣдовательно, условія равновѣсія твердой и газообразной фазъ воды. Что касается кривой ОС, она выражаетъ зависимость температуры плавленія льда отъ давленія, при чемъ изъ отклоненія этой линіи влѣво нетрудно видѣть, что эта температура

по мѣрѣ увеличенія давленія падаетъ; подобно двумъ предыдущимъ кривымъ, линія OC выражаетъ условія равновѣсія моноваріантной системы - твердый ледъ и жидкая вода. Какъ видно изъ діаграммы, всѣ три кривыя, соотвѣтствующія указаннымъ моноваріантнымъ системамъ, пересѣкаются въ одной точкѣ O, которая своими координатами (температура и давленіе) выражаетъ условія равновѣсія инваріантной системы всѣхъ трехъ физическихъ состояній воды.

Въ видѣ примѣра моноваріантной системы для двухъ компонентовъ разсмотримъ явленіе диссоціаціи углекислаго кальція въ закрытомъ пространствѣ, происходящее согласно уравненію:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

Какъ всѣ случаи диссоціаціи, разложеніе углекислаго кальція при нагрѣваніи представляетъ процессъ обратимый, и его предѣлъ, или, какъ говорятъ, *степень диссоціаціи*, находится въ прямой зависимости отъ физическихъ условій, т. е. температуры и давленія. Съ точки зрѣнія правила фазъ негрудно видѣть, что здѣсь мы имѣемъ моноваріантную систему, такъ какъ число компонентовъ равно двумъ ($CaO$ и $CO_2$), а число фазъ равняется тремъ, при чемъ двѣ изъ нихъ ($CaCO_3$ и $CaO$) твердыя и одна ($CO_2$) газообразная. Слѣдовательно, въ такой системѣ для каждой температуры должно установиться одно строго опредѣленное давленіе, что совершенно подтверждается опытомъ, и, если накаливать углекислый кальцій въ герметически закрытой оболочкѣ до нѣкоторой опредѣленной температуры, разложеніе его идетъ только до тѣхъ поръ, пока не будетъ достигнуто соотвѣтственное давленіе углекислаго газа, извѣстное подъ названіемъ *давленія диссоціаціи*; а затѣмъ система остается въ неизмѣнномъ состояніи равновѣсія, которое можетъ быть нарушено только измѣненіемъ температуры.

*Въ системахъ диваріантныхъ*, степень свободы которыхъ равняется двумъ, условія равновѣсія дѣлаются уже довольно неопредѣленными, такъ какъ въ нихъ оба фактора—температура и давленіе—могутъ быть измѣняемы произвольно, какъ угодно. Простѣйшимъ примѣромъ такой системы можетъ служить однородная жидкая смѣсь какихъ-нибудь двухъ вполнѣ смѣшивающихся жидкостей, напримѣръ,—воды и виннаго спирта, совмѣстно съ ихъ парами; при этомъ мы имѣемъ два компонента и двѣ же фазы, изъ которыхъ одна—

жидкій растворъ, а другая—смѣсь паровъ. И потому естественно, что такія однородныя жидкія смѣси, какъ показываетъ опытъ, не имѣютъ ни опредѣленной температуры кипѣнія ни постояннаго давленія паровъ для данной температуры, а какъ та, такъ и другая мѣняются въ зависимости отъ относительнаго состава раствора.

При дальнѣйшемъ увеличеніи степени свободы до 3 и болѣе единицъ условія равновѣсія такихъ неоднородныхъ системъ принимаютъ уже совершенно неопредѣленный характеръ, и если для выраженія ихъ обратиться опять къ температурѣ и давленію, то можно только указать общее направленіе измѣненія этихъ величинъ въ зависимости отъ различныхъ измѣненій въ состояніи системы при помощи слѣдующаго закона Ле-Шателье—Вантъ-Гоффа:

*При измѣненіи одного изъ факторовъ равновѣсія (температуры или давленія) въ системѣ въ ней происходитъ превращеніе такого рода, что оно вызываетъ измѣненіе того же фактора въ обратномъ направленіи.* Слѣдовательно, если температура въ системѣ повышается, это должно вызвать измѣненіе ея состоянія въ такомъ направленіи, гдѣ въ ней поглощается тепло. По мѣрѣ же повышенія давленія, система должна пойти въ сторону такого измѣненія, при которомъ происходитъ уменьшеніе объема.

Правило фазъ Гиббса является наиболѣе общимъ и вѣрнымъ основаніемъ для рѣшенія всѣхъ возможныхъ вопросовъ въ области неоднороднаго равновѣсія; между прочимъ, примѣненіемъ его достигнуты крупные успѣхи при изученіи сплавовъ и растворовъ, образуемыхъ двумя или тремя компонентами, съ чѣмъ мы ознакомимся нѣсколько далѣе (см. металлическіе сплавы).

## Металлы.

Въ зависимости отъ главнѣйшихъ физическихъ и химическихъ свойствъ, всѣ простыя тѣла раздѣляются, какъ уже было указано выше, на *металлы и металлоиды.* Признакомъ тѣлъ перваго класса является прежде всего ихъ внѣшній металлическій видъ, способность хорошо проводить тепло и электричество и основной характеръ ихъ химическихъ соединеній; металлоиды же характеризуются отсутствіемъ всѣхъ указанныхъ выше металлическихъ свойствъ и образуютъ химическія соединенія кислотной природы.

Большая часть разсмотрѣнныхъ уже нами элементовъ— такіе, какъ галоиды, сѣра, фосфоръ и др., относятся къ металлоидамъ; переходя теперь къ цѣлому ряду разнообразныхъ металловъ, ознакомимся ближе съ нѣкоторыми общими свойствами, характеризующими этотъ классъ тѣлъ.

Однимъ изъ важнѣйшихъ *физическихъ свойствъ*, приводимыхъ обыкновенно для характеристики того или другого металла, является ихъ удѣльный вѣсъ или плотность; свойство это измѣняется въ довольно широкихъ предѣлахъ, и на ряду съ такими металлами, какъ натрій (уд. в. 0,97) или калій (уд. в. 0,86), которые легче воды, имѣются металлы во много разъ тяжелѣе воды, какъ, напримѣръ, золото, съ уд. в. 19,3, и платина, съ уд. в. 21,5. Металлы, имѣющіе удѣльный вѣсъ меньше пяти, называются *легкими*, а болѣе пяти—*тяжелыми*.

При обыкновенной температурѣ всѣ металлы, за исключеніемъ ртути, находятся въ твердомъ состояніи; при нагрѣваніи въ достаточной степени они всѣ способны плавиться, хотя для нѣкоторыхъ металловъ при этомъ требуется очень высокая температура; приведемъ *температуры плавленія* для нѣкоторыхъ важнѣйшихъ металловъ:

| | |
|---|---|
| Ртуть | —39° |
| Калій | 62° |
| Натрій | 97,5° |
| Олово | 228° |
| Свинецъ | 334° |
| Цинкъ | 415° |
| Алюминій | 660° |
| Серебро | 1040° |
| Золото | 1064° |
| Мѣдь | 1084° |
| Желѣзо | 1600° |
| Платина | 1760° |

При болѣе значительномъ нагрѣваніи металлы могутъ обращаться въ пары, хотя это и требуетъ уже очень высокихъ температуръ; такъ, натрій обращается въ пары при 742°, цинкъ—при 1940°. Пользуясь электрической печью Муассана, въ настоящее время удалось обратить въ пары даже такой тугоплавкій металлъ, какъ платина.

Къ числу физическихъ свойствъ металловъ относятся также ихъ ковкость, тягучесть и вязкость, пользуясь кото-

рыми, можно производить ихъ механическую обработку. Нужно замѣтить, что всѣ физическія свойства металловъ находятся также въ періодической зависимости отъ величины ихъ атомныхъ вѣсовъ.

*Химическія свойства металловъ.* Съ водородомъ металлы въ большинствѣ случаевъ не соединяются; способность къ соединенію съ кислородомъ развита у различныхъ металловъ не въ одинаковой степени. Нѣкоторые изъ нихъ, а именно такъ называемые щелочные (Na, Ka) и щелочно-земельные металлы (Ca, Sr, Ba) легко окисляются во влажномъ воздухѣ уже при обыкновенной температурѣ; тѣ же металлы обладаютъ способностью разлагать воду на холоду, при чемъ сами превращаются прямо въ гидраты своихъ окисловъ, растворимые въ водѣ (щелочи). Большая же часть тяжелыхъ металловъ соединяются съ кислородомъ только при накаливаніи и если разлагаютъ воду, то только при высокихъ температурахъ. *Гидраты окисловъ тяжелыхъ металловъ* въ водѣ нерастворимы, и для полученія ихъ приходится пользоваться общимъ способомъ, который состоитъ въ томъ, что *берутъ растворы какихъ-нибудь солей этихъ металловъ и дѣйствуютъ на нихъ той или другой щелочью;* напримѣръ, для приготовленія гидрата окиси мѣди можно воспользоваться такой реакціей:

$$CuSO_4+2NaOH=Cu(OH)_2+Na_2SO_4.$$

Химическая природа окисловъ металловъ находится въ зависимости отъ относительнаго содержанія кислорода, какъ это разсматривалось уже выше (формы химическихъ соединеній элементовъ). Окислы формы $R_2O$ и $RO$ для металловъ являются безусловно основаніями; окислы формы $R_2O_3$—или слабыя основанія или же имѣютъ промежуточныя химическія свойства. Наконецъ, окислы состава $RO_2$ и болѣе богатые кислородомъ обладаютъ всегда кислотными свойствами.

При раствореніи самыхъ металловъ или окисловъ ихъ въ кислотахъ образуются *соли,* при чемъ валентность металла, какой онъ обладалъ въ окислѣ, сохраняется обыкновенно и въ его соляхъ, и, наоборотъ, валентность металла въ его соляхъ сохраняется въ гидратахъ его, выдѣляемыхъ изъ солей посредствомъ щелочи. Такъ, напримѣръ, при раствореніи закиси желѣза $FeO$ въ кислотахъ, образуются соли закиси его, гдѣ желѣзо двухвалентно:

$$FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O,$$
$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O;$$

при раствореніи же окиси желѣза $Fe_2O_3$, гдѣ оно трехвалентно, образуются и соли трехвалентнаго желѣза:

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O.$$

Точно такъ же подъ дѣйствіемъ щелочи изъ этихъ солей выдѣляются гидраты соотвѣтственной валентности, что видно изъ слѣдующихъ уравненій:

$$FeSO_4 + 2KOH = Fe(OH)_2 + K_2SO_4$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + 6KOH = 2Fe(OH)_3 + 3K_2SO_4.$$

Всѣ соли обладаютъ способностью къ *реакціямъ обмѣннаго разложенія* какъ между собой, такъ и съ кислотами, примѣрами чего могутъ служить реакціи:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$
$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3.$$

Этимъ часто пользуются для приготовленія нѣкоторыхъ солей, которыя не могутъ быть получены прямымъ раствореніемъ металловъ или окисловъ ихъ въ соотвѣтственныхъ кислотахъ.

Если пропускать электрическій токъ черезъ растворы солей въ водѣ или черезъ чистыя соли въ сплавленномъ состояніи, онѣ разлагаются, при чемъ свободный металлъ выдѣляется всегда на отрицательномъ полюсѣ, а все, что остается при этомъ отъ соли—на положительномъ полюсѣ; такъ, хлористый натрій разлагается по уравненію:

$$NaCl = \overset{-}{Na} + \overset{+}{Cl}.$$

Мѣдный купоросъ разлагается по уравненію:

$$CuSO_4 = \overset{-}{Cu} + \overset{+}{SO_4}.$$

Это явленіе разложенія солей электрическимъ токомъ, называемое *электролизомъ*, подчиняется слѣдующимъ *законамъ Фарадея: 1) количество вещества, разлагающагося при электролизѣ, пропорціонально количеству прошедшаго черезъ него электричества, и 2) при разложеніи нѣсколькихъ электролитовъ однимъ и тѣмъ же токомъ, количества веществъ, выдѣляющихся за одно и то же время на электродахъ, пропорціональны ихъ химическимъ эквивалентамъ.*

Нужно замѣтить, что попутно съ электролизомъ солей очень часто происходятъ нѣкоторыя побочныя реакціи; такъ, напримѣръ, если хлористый натрій NaCl разлагается токомъ въ водномъ растворѣ, то выдѣлившійся металлъ натрій, въ моментъ своего образованія, разлагаетъ воду и самъ превращается въ ѣдкій натръ, по реакціи:

$$Na + H_2O = NaOH + H,$$

и, слѣдовательно, на отрицательномъ полюсѣ вмѣсто металлическаго натрія мы будемъ имѣть при электролизѣ ѣдкій натръ и водородъ. Точно такъ же и при электролизѣ сѣрномѣдной соли выдѣлившаяся на положительномъ полюсѣ группа $SO_4$ въ моментъ своего образованія разлагается водой, по реакціи:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

И потому на положительномъ полюсѣ мы будемъ имѣть сѣрную кислоту и свободный кислородъ, который выдѣляется при этомъ отчасти въ видѣ озона.

Электролизъ солей, помимо своего теоретическаго интереса, имѣетъ большое практическое значеніе и примѣняется въ обширныхъ размѣрахъ для гальваническаго золоченія и серебренія, а также добыванія нѣкоторыхъ металловъ (алюминія, мѣди и др.) въ химически-чистомъ видѣ.

*Въ природѣ* всѣ металлы, за исключеніемъ такъ называемыхъ благородныхъ металловъ—золота, платины и серебра, находятся не въ чистомъ и свободномъ состояніи, а въ видѣ своихъ рудъ, которыя представляютъ собою, главнымъ образомъ, кислородныя, сѣрнистыя и углекислыя соединенія. Для извлеченія металловъ изъ рудъ ихъ обжигаютъ и затѣмъ полученныя кислородныя соединенія возстанавливаютъ въ особыхъ печахъ, прокаливая ихъ чаще всего въ смѣси съ углемъ.

Въ настоящее время значительно развивается и находитъ себѣ большое практическое примѣненіе добываніе металловъ посредствомъ электролиза. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ электролитическому разложенію подвергаются прямо руды металловъ; такъ, напримѣръ, алюминій добывается этимъ способомъ прямо изъ кислороднаго соединенія своего $Al_2O_3$, металлическій магній можетъ быть приготовленъ электролизомъ хлористаго соединенія его $MgCl_2$ въ расплавленномъ состояніи. Чаще, однако, производится электролитическое разложеніе солей металловъ, приготовленныхъ предварительно изъ ихъ рудъ, въ водномъ растворѣ; такъ, для полученія химически-чистой мѣди готовится сперва мѣдный купоросъ $CuSO_4$, и онъ уже въ водномъ растворѣ подвергается электролизу.

## Растворы электролитовъ.

Въ главѣ о растворахъ мы уже ознакомились съ условіями ихъ образованія и съ общими свойствами этого класса веществъ; опытъ показываетъ, что растворы такъ называемыхъ *электролитовъ*, т.-е. веществъ, способныхъ въ растворенномъ состояніи проводить электрическій токъ, обладаютъ многими особенными свойствами, которыя проявляются въ наибольшей степени въ слабыхъ, т.-е. сильно разведенныхъ растворахъ.

Намъ уже извѣстно, что состояніе вещества, находящагося въ слабомъ растворѣ, уподобляется состоянію газообразному, причемъ зависимость *осмотическаго давленія* (см. о раствор.) отъ объема раствора и его абсолютной температуры выражается общимъ уравненіемъ такого вида:

$$PV = RT,$$

гдѣ P—осмотическое давленіе, V—объемъ раствора, R—газовая постоянная и T—температура.

Примѣняя это уравненіе къ растворамъ электролитовъ, куда относятся всѣ соли, кислоты и щелочи, Вантъ-Гоффъ замѣтилъ, что величина осмотическаго давленія, вычисленная на основаніи этого уравненія, получается всегда значительно меньше, чѣмъ опредѣленная прямымъ опытомъ; а потому, въ случаѣ примѣненія этого уравненія къ растворамъ электролитовъ, въ него необходимо ввести особый множитель i, больше единицы:

$$PV = iRT.$$

По мѣрѣ разведенія растворовъ коэффиціентъ i постепенно увеличивается, стремясь къ нѣкоторому цѣлому числу, и на опытѣ осмотическое давленіе дѣлается, слѣдовательно, въ цѣлое число разъ болѣе, чѣмъ то слѣдуетъ по закону $PV = RT$; такъ, напримѣръ, при достаточномъ разведеніи раствора хлористаго натрія NaCl въ водѣ, осмотическое давленіе его получается въ два раза болѣе вычисленнаго на основаніи этого уравненія, и, слѣдовательно, величина i приближается къ 2.

Другая особенность растворовъ электролитовъ заключается въ томъ, что, при опредѣленіи молекулярнаго вѣса этихъ веществъ по методу замораживанія, получаемыя на опытѣ величины не соотвѣтствуютъ ихъ молекулярнымъ формуламъ, а именно онѣ всегда значительно меньше дѣйствительнаго молекулярнаго вѣса. Такъ, для того же хло-

ристаго натрія, въ слабыхъ растворахъ, получается молекулярный вѣсъ, почти въ два раза менѣе, чѣмъ слѣдуетъ по формулѣ NaCl.

Сопоставляя между собою эти уклоненія отъ закона осмотическаго давленія и въ величинахъ молекулярнаго вѣса электролитовъ, мы приходимъ къ выводу, что они должны зависѣть отъ одной общей причины, а именно—число молекулъ при раствореніи указанныхъ веществъ въ водѣ оказывается больше, чѣмъ слѣдуетъ по теоретическому расчету; только этимъ обстоятельствомъ и можно объяснить одновременное увеличеніе осмотическаго давленія и уменьшеніе молекулярнаго вѣса вещества и при томъ въ одномъ и томъ же отношеніи по сравненію ихъ съ теоретическими величинами. А для того, чтобы объяснить это увеличеніе числа молекулъ электролитовъ, при раствореніи ихъ въ водѣ, С. Арреніусъ предложилъ особую *гипотезу электролитической диссоціаціи.*

Согласно этой гипотезѣ всѣ электролиты въ водныхъ растворахъ подвергаются особаго рода разложенію, при чемъ каждая молекула ихъ распадается на нѣсколько дробныхъ частей, которыя въ растворѣ играютъ роль самостоятельныхъ молекулъ. Въ тѣхъ случаяхъ, когда молекулы состоятъ только изъ двухъ атомовъ, естественнѣе всего предположить, что онѣ распадаются на образующіе ихъ элементы; напримѣръ, для хлористаго натрія NaCl продуктами его диссоціаціи въ водномъ растворѣ нужно считать натрій и хлоръ, хлористый калій распадается на K и Cl и т. д. Но имѣя въ виду, что эти продукты электролитической диссоціаціи совершенно не проявляютъ свойствъ, принадлежащихъ самимъ элементамъ,—N, K, Cl и др., нужно думать, что они находятся въ какомъ-то особенномъ состояніи, и потому для отличія этихъ продуктовъ электролитической диссоціаціи отъ тѣхъ же веществъ въ свободномъ состояніи имъ присвоено особое названіе *іоновъ.*

Разсматривая болѣе сложныя соединенія, мы можемъ, по аналогіи съ хлористыми солями, представить ихъ диссоціацію въ растворѣ такимъ образомъ. Во всѣхъ соляхъ однимъ изъ іоновъ будетъ металлъ, составъ же другого іона будетъ зависѣть отъ природы кислоты; такъ, въ соляхъ $NaNO_3$, $KClO_3$, $CuSO_4$ іонами будутъ, съ одной стороны, металлы—Na, K и Cu, а съ другой стороны—кислотные остатки:

$NO_3$, $ClO_3$, и $SO_4$. Въ кислотахъ однимъ изъ іоновъ будетъ всегда водородъ, а другой будетъ заключать въ себѣ соотвѣтственный кислотный остатокъ—H и Cl, H и $NO_3$, 2H и $SO_4$, и т. д. Наконецъ, въ щелочахъ іонами будутъ, съ одной стороны, металлы, а съ другой — соотвѣтственное число группъ воднаго остатка, или гидроксила, напримѣръ—NA и OH, Ca и $(OH)_2$ и т. д.

Возможность существованія въ водныхъ растворахъ такихъ сложныхъ и простыхъ іоновъ и ихъ отличіе отъ самыхъ элементовъ и ихъ соединеній объясняется тѣмъ, что каждый іонъ несетъ въ себѣ опредѣленный электрическій зарядъ; металлическіе іоны и водородъ, называемые вообще *катіонами*, несутъ въ себѣ опредѣленный зарядъ положительнаго электричества, а не-металлическіе іоны, называемые вообще *аніонами*, имѣютъ соотвѣтственный зарядъ отрицательнаго электричества. При этомъ всѣ одновалентные іоны имѣютъ одинаковый по величинѣ зарядъ электричества, іоны двухвалентные—вдвое большій и т. д.

Такимъ образомъ, въ водныхъ растворахъ всѣхъ электролитовъ находятся сложныя смѣси, состоящія изъ катіоновъ и аніоновъ въ эквивалентныхъ количествахъ и отчасти изъ цѣльныхъ, недиссоціированныхъ молекулъ; при этомъ естественно нужно ожидать увеличенія осмотическаго давленія въ томъ самомъ отношеніи, въ какомъ находится общее число всѣхъ іоновъ и молекулъ, оставшихся въ неразложенномъ состояніи, къ числу первоначально взятыхъ молекулъ. Молекулярный же вѣсъ вещества долженъ въ томъ же самомъ отношеніи уменьшиться. Число, выражающее это отношеніе, и представитъ собою коэффиціентъ i.

Нужно замѣтить, что различные электролиты, находясь въ водномъ растворѣ, диссоціируютъ не въ одинаковой мѣрѣ, и для характеристики ихъ въ этомъ отношеніи опредѣляютъ обыкновенно такъ называемую *степень диссоціаціи*, которая выражаетъ собою отношеніе числа диссоціированныхъ молекулъ къ исходному числу ихъ и, какъ видно изъ самаго опредѣленія ея, должна быть нѣкоторой дробной величиной. Опытъ показываетъ при этомъ, что по мѣрѣ разведенія растворовъ степень диссоціаціи всѣхъ электролитовъ увеличивается, приближаясь къ нѣкоторому, характерному для каждаго отдѣльнаго вещества, предѣлу.

Съ природой іоновъ, а также со степенью электролитической диссоціаціи тѣсно связаны всѣ важнѣйшія свойства

электролитовъ въ ихъ водныхъ растворахъ. Пользуясь тѣми взглядами, какіе приняты въ гипотезѣ электролитической диссоціаціи, можно представить процессъ *электролиза*, происходящій въ растворахъ электролитовъ, въ такомъ видѣ. Изъ опыта извѣстно, что вещества, не способныя диссоціировать въ растворахъ, электрическаго тока не проводятъ; слѣдовательно, цѣльныя, неразложенныя молекулы никакой работы по переносу электричества въ растворахъ не выполняютъ, и движеніе электричества черезъ растворъ возможно только въ присутствіи свободныхъ іоновъ. При этомъ, пока въ растворѣ электролита электрическаго тока нѣтъ, всѣ его іоны взаимно уравновѣшены, и, хотя они обладаютъ опредѣленными зарядами электричества, это ничѣмъ не проявляется. Но, какъ только въ растворъ вводятся два электрода, соединенные съ различными полюсами электрической батареи, равновѣсіе въ немъ нарушается, и начинается перемѣщеніе іоновъ въ двухъ противоположныхъ направленіяхъ. Катіоны, заряженные положительно, перемѣщаются въ направленіи отрицательнаго электрода и, выдѣляясь на немъ, производятъ разряды соотвѣтственнаго количества электричества; аніоны же, заряженные отрицательно, перемѣщаются въ направленіи противоположномъ и, выдѣляясь на анодѣ, производятъ тамъ тоже разряды электричества въ эквивалентныхъ количествахъ.

Такимъ образомъ, вся работа электричества въ явленіи электролиза ограничивается перемѣщеніемъ іоновъ въ пространствѣ, расположенномъ между электродами, при чемъ понятно, что іоны являются средствомъ переноса электричества съ одного электрода на другой, но, выполнивши эту роль и выдѣлившись на электродахъ, они въ тотъ же моментъ утрачиваютъ свою природу іоновъ и превращаются въ обыкновенные продукты электролиза.

Гипотеза электролитической диссоціаціи, давая полное объясненіе всѣхъ особенностей, наблюдаемыхъ въ растворахъ электролитовъ, является необходимымъ дополненіемъ закона осмотическаго давленія; при помощи ея, какъ мы уже видѣли, можно составить очень ясное представленіе о явленіи электролиза, а также о дѣйствіи гальваническихъ элементовъ. Наконецъ, на основаніи той же гипотезы является возможность объяснить и предвидѣть весь ходъ химическихъ реакцій въ водныхъ растворахъ электролитовъ. И

потому понятно, что въ современной химіи ученію о іонахъ придается очень большое значеніе.

## Металлическіе сплавы.

Подъ названіемъ *сплавовъ* разумѣютъ однородныя смѣси, а иногда опредѣленныя соединенія двухъ или нѣсколькихъ металловъ, образовавшіяся путемъ смѣшенія ихъ въ жидкомъ, расплавленномъ состояніи. Напоминая по характеру своего образованія обыкновенные растворы, металлическіе сплавы имѣютъ на первый взглядъ довольно неопредѣленную природу, но, примѣняя для изученія ихъ общіе законы неоднороднаго равновѣсія, въ большинствѣ случаевъ удается составить себѣ довольно ясное представленіе о ихъ внутренней природѣ. При этомъ иногда въ сплавахъ обнаруживается одно или нѣсколько химическихъ соединеній, образовавшихся изъ составныхъ частей и сохраняющихся даже въ жидкомъ, расплавленномъ состояніи; въ другихъ же случаяхъ при сплавленіи металловъ образуется просто однородный растворъ, который при затвердѣваніи сохраняетъ тѣ же свойства раствора или, наоборотъ, переходитъ въ тѣсную механическую смѣсь.

Нужно замѣтить, что въ образованіи сплавовъ могутъ принимать участіе не только металлы, но также и металлоиды; такъ, напримѣръ, извѣстна фосфористая бронза, которая представляетъ собою сплавъ мѣди и фосфора и имѣетъ чисто металлическій характеръ. Затѣмъ извѣстно также, какую важную роль играетъ во всѣхъ желѣзныхъ продуктахъ углеродъ; только благодаря содержанію въ стали такъ называемаго химически-связаннаго углерода, она имѣетъ цѣнныя механическія качества твердости и упругости и обладаетъ способностью къ закалкѣ. Къ тому же роду сплавовъ нужно отнести сплавъ желѣза съ кремніемъ, извѣстный подъ названіемъ ферро-силиціума, и др.

Сплавы могутъ быть получены прямымъ сплавленіемъ взятыхъ металловъ или смѣшеніемъ ихъ послѣ того, какъ они будутъ расплавлены каждый отдѣльно; можно также расплавить одинъ изъ металловъ и къ нему прибавить другой постепенно въ твердомъ видѣ, что особенно удобно въ томъ случаѣ, когда одинъ изъ металловъ рѣзко отличается по своей высокой температурѣ плавленія.

Для ртути, которая при обыкновенной температурѣ

имѣетъ жидкое состояніе, можно готовить такимъ способомъ сплавы, или такъ называемыя амальгамы, въ нѣкоторыхъ случаяхъ безъ всякаго нагрѣванія (амальгамы натрія, олова и др).

Способность къ образованію сплавовъ развита не у всѣхъ металловъ въ одинаковой степени; въ большинствѣ случаевъ металлы попарно сплавляются въ любой пропорціи, но бываютъ и такіе случаи, когда металлы могутъ растворяться другъ въ другѣ только до извѣстной степени или даже совершенно не образуютъ раствора и уже въ жидкомъ состояніи даютъ только механическую смѣсь, которая по остываніи можетъ раздѣлиться на составныя части. Опытъ показываетъ при этомъ, что, чѣмъ больше различаются металлы по ихъ химической природѣ, тѣмъ легче образуютъ они сплавы и тѣмъ больше полученные сплавы отличаются по своимъ свойствамъ отъ составныхъ частей.

Въ зависимости отъ относительной пропорціи въ сплавахъ, одни и тѣ же металлы могутъ давать крайне разнообразные продукты, но измѣненіе ихъ природы и свойствъ, по мѣрѣ измѣненія состава сплавовъ, идетъ довольно послѣдовательно. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ сплавы, въ которыхъ металлы входятъ въ отношеніи ихъ атомныхъ вѣсовъ и вообще въ томъ или другомъ атомномъ отношеніи, имѣютъ особенно характерныя свойства; это явленіе находится въ несомнѣнной связи съ образованіемъ между сплавляемыми металлами опредѣленныхъ химическихъ соединеній.

Наиболѣе важными свойствами, изученіе которыхъ послужило въ значительной мѣрѣ къ выясненію состава и химической природы сплавовъ, являются *температура плавленія* ихъ въ зависимости отъ отношенія составныхъ частей и ихъ внутренняя *структура*, изучаемая посредствомъ микроскопа.

*Теорія сплавовъ.* Всѣ кристаллическія вещества, къ числу которыхъ относится также большая часть металловъ, обладаютъ опредѣленной температурой плавленія, которая выражаетъ собою въ сущности одно изъ условій равновѣсія моновaріантной системы, составленной изъ твердой и жидкой фазъ одного компонента и находящейся подъ нѣкоторымъ опредѣленнымъ давленіемъ. Разсматривая явленіе плавленія однороднаго сплава двухъ металловъ или, наоборотъ, затвердѣваніе его изъ расплавленнаго состоянія, мы встрѣчаемся опять съ неоднородной системой, но состоящей

уже изъ двухъ компонентовъ; при этомъ, кромѣ обычныхъ условій равновѣсія—температуры и давленія, въ такой системѣ мы встрѣчаемся еще съ новымъ условіемъ, которое выражается относительной пропорціей составныхъ частей сплава. Примѣняя къ подобной системѣ правило фазъ, не трудно показать, что мы можемъ произвольно измѣнять два изъ указанныхъ условій ея равновѣсія, а одно изъ нихъ остается независимымъ отъ насъ; и потому естественно ожидать. что при неизмѣнномъ давленіи (равномъ атмосферному, напримѣръ) и опредѣленной пропорціи составныхъ частей сплава, онъ будетъ затвердѣвать изъ жидкаго состоянія при нѣкоторой опредѣленной температурѣ, что совершенно подтверждается опытомъ. Если измѣнять составъ сплава въ отношеніи вѣсовой пропорціи его, будетъ измѣняться и температура затвердѣванія его по нѣкоторому опредѣленному закону, изученіе котораго и служитъ основаніемъ для рѣшенія вопроса о природѣ сплавовъ, какъ это можно видѣть на слѣдующихъ частныхъ случаяхъ.

a) *Въ сплавахъ металловъ химическихъ соединеній и твердыхъ растворовъ не образуется.* Въ этомъ случаѣ прибавка одного металла къ другому всегда понижаетъ температуру его плавленія или затвердѣванія, и это пониженіе температуры, по мѣрѣ увеличенія количества примѣси, постепенно возрастаетъ; такимъ образомъ, если представить зависимость температуръ затвердѣванія сплавовъ отъ ихъ состава графически (фиг. 39) и откладывать для этого по горизонтальной оси координатъ относительное содержаніе сплавляемыхъ металловъ, а по вертикальной оси—температуры ихъ затвердѣванія, то получается діаграмма, состоящая изъ двухъ вѣтвей, пересѣкающихся между собою въ точкѣ E. Линія CE выражаетъ законъ измѣненія температуры затвердѣванія компонента A при постепенной прибавкѣ къ нему компонента B, при чемъ затвердѣваніе сплава въ предѣлахъ этой линіи начинается съ выдѣленія твердаго компонента A въ чистомъ состояніи линія DE соотвѣтствуетъ, наоборотъ, сплавамъ, болѣе богатымъ компонентомъ B, при чемъ затвердѣваніе сплавовъ въ этихъ предѣлахъ начинается съ выдѣленія именно этого компонента въ твердомъ состояніи.

Точка E, гдѣ пересѣкаются обѣ вѣтви, называется *эвтектической*; для каждой пары металловъ она соотвѣтствуетъ строго опредѣленной пропорціи ихъ и характеризуется тѣмъ свойствомъ, что при затвердѣваніи подобнаго *эвтектиче-*

*скаго сплава* съ перваго же момента происходитъ выдѣленіе обоихъ компонентовъ въ твердомъ состояніи, при чемъ образуется тѣсная и очень однородная смѣсь ихъ, которая подъ микроскопомъ проявляетъ особую, своеобразную структуру. Какъ видно изъ діаграммы, эвтектическій сплавъ обладаетъ наиболѣе низкой температурой плавленія изъ всѣхъ возможныхъ комбинацій для двухъ данныхъ металловъ.



Рис. 39.

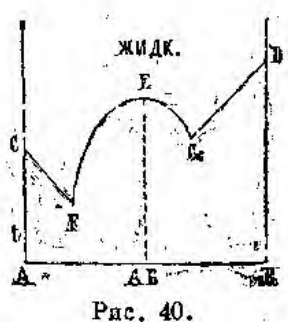


Рис. 40.

Этотъ простѣйшій случай образованія сплавовъ можно встрѣтить не только для металловъ, но и въ системѣ, состоящей изъ воды и какой-нибудь соли или вообще растворимаго вещества; въ этомъ частномъ случаѣ смѣсь, выдѣляющаяся въ эвтектической точкѣ, получаетъ названіе *кріогидрата*.

b) *Въ системѣ образуется химическое соединеніе*. Діаграмма температуръ затвердѣванія въ этомъ случаѣ имѣетъ видъ, представленный на фиг. 40. Исходными точками для ея разсмотрѣнія могутъ служить три пункта—C, D и E; первый изъ нихъ (C) соотвѣтствуетъ температурѣ затвердѣванія чистаго металла A, второй (D)—температурѣ затвердѣванія чистаго же металла B и третій (E)—температурѣ затвердѣванія соединенія AB, образуемаго этими компонентами.

Прибавляя къ металлу A постепенно другой металлъ B, мы имѣемъ подобно предыдущему случаю сперва пониженіе температуры затвердѣванія по линіи CF; точно такъ же со стороны металла B мы имѣемъ сперва пониженіе температуры затвердѣванія по линіи DG. Съ другой стороны, прибавляя къ химическому соединенію AB избытокъ того или другого компонента, мы естественно должны получить пониженіе температуръ затвердѣванія сплавовъ, лежащихъ въ обѣ стороны отъ него, что и выражается вѣтвями EF и EG; въ точкахъ же пересѣченія отдѣльныхъ, указанныхъ вѣтвей

F и G мы получаемъ, подобно предыдущему, двѣ эвтектическія точки, съ тѣмъ отличіемъ, что въ образованіи эвтектическихъ сплавовъ въ этомъ случаѣ принимаютъ участіе не чистые компоненты, а въ точкѣ F—компонентъ A и химическое соединеніе AB, въ точкѣ же G—компонентъ B и то же самое соединеніе AB. Такимъ образомъ, если взять для этого случая металлы строго въ пропорціи образуемаго ими химическаго соединенія, то при затвердѣваніи изъ жидкаго, расплавленнаго состоянія оно и образуется. Всѣ комбинаціи между C и E при затвердѣваніи дадутъ конгломератъ того или другого отношенія изъ соединенія AB и компонента A, комбинаціи же между точками E и Д образуютъ смѣси измѣняющагося отношенія изъ AB и B.

Характеръ діаграммы плавкости во всѣхъ подобныхъ случаяхъ остается одинъ и тотъ же, при чемъ въ зависимости отъ природы компонентовъ измѣняются только относительная длина и расположеніе отдѣльныхъ частей этой кривой. Въ тѣхъ случаяхъ, когда одни и тѣ же компоненты могутъ образовать не одно, а нѣсколько опредѣленныхъ соединеній, число вѣтвей въ діаграммѣ соотвѣтственно увеличивается, и она дѣлается нѣсколько сложнѣе. Встрѣчаются случаи, когда химическое соединеніе, образуемое компонентами, не прочно и при нагрѣваніи распадается на составныя части; діаграмма плавкости принимаетъ при этомъ нѣсколько иной характеръ, и, хотя число отдѣльныхъ вѣтвей въ ней остается то же самое, точка максимума, соотвѣтствующая соединенію, пропадаетъ.

c) *Въ сплавахъ образуются твердые растворы.* Простѣйшимъ случаемъ такого рода является сплавленіе двухъ изоморфныхъ металловъ, способныхъ при затвердѣваніи ихъ сплава выдѣлять такъ называемые *смѣшанные кристаллы*, которые отличаются такой же однородностью, какъ и обыкновенные жидкіе растворы, и подобно имъ могутъ измѣнять пропорцію составныхъ частей въ самыхъ широкихъ предѣлахъ. Изучая ходъ затвердѣванія сплавовъ этого рода съ измѣненіемъ ихъ состава, удается замѣтить только температуру начала затвердѣванія ихъ; но въ противоположность предыдущимъ двумъ случаямъ, по мѣрѣ выдѣленія изъ жидкаго сплава твердой фазы въ видѣ раствора перемѣннаго состава, эта температура не остается неизмѣнной, а все время падаетъ до того момента, пока не наступитъ полное затвердѣваніе всей массы сплава. Діаграмма измѣненія

температуръ начала затвердѣванія въ зависимости отъ состава сплавовъ имѣетъ при этомъ видъ одной непрерывной кривой, соединяющей точки затвердѣванія чистыхъ металловъ, и въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ обладаетъ особыми точками максимума или минимума.

Такимъ образомъ, изучая кривыя плавкости или затвердѣванія для ряда сплавовъ двухъ металловъ въ различной пропорціи, можно совершенно опредѣленно высказаться относительно ихъ химической природы, а въ случаѣ образованія въ нихъ химическихъ соединеній можно совершенно точно указать ихъ составъ, выражая его въ атомномъ отношеніи сплавляемыхъ металловъ. Примѣрами образованія простыхъ, эвтектическихъ сплавовъ могутъ служить системы: алюминій и цинкъ (эвтектическая точка соотвѣтствуетъ отношенію 95,1% Zn : 4,9% Al), олово и свинецъ (эвт. точка 68% Sn : 32% Pb) и др. Образованіе химическихъ соединеній можно видѣть въ слѣдующихъ случаяхъ: мѣдь и олово даютъ соединеніе вида $Cu_3Sn$, натрій и свинецъ — $Na_3Pb$, мѣдь и сурьма—$Cu_3Sb$ и $Cu_2Sb$ и др. Примѣромъ образованія твердыхъ изоморфныхъ растворовъ можетъ служить система изъ висмута и сурьмы.

Въ случаѣ сплавленія нѣсколькихъ металловъ вмѣстѣ, вопросъ о природѣ сплавовъ и ихъ плавкости значительно усложняется. Чаще всего при этомъ прибавка къ сплаву двухъ металловъ еще другихъ металловъ понижаетъ температуру плавленія ихъ еще больше, и нерѣдко сплавъ нѣсколькихъ металловъ имѣетъ температуру плавленія значительно болѣе низкую, чѣмъ каждый изъ нихъ въ отдѣльности; такъ, напримѣръ, сплавъ изъ 3 частей кадмія (пл. 320°), 4 частей олова (плав. 230°), 15 частей висмута (плав. 249°) и 8 частей свинца (плав. 334°) имѣетъ температуру плавленія всего въ 56° C.

За послѣднее время, кромѣ метода плавкости, къ изученію металлическихъ сплавовъ стали примѣнять съ большимъ успѣхомъ и другіе методы, какъ, напримѣръ, опредѣленіе электропроводности сплавовъ, электровозбудительной силы ихъ въ комбинаціи съ той или другой жидкой средой, изученіе твердости сплавовъ и др. Но при всѣхъ этихъ разнообразныхъ методахъ изслѣдованія сплавовъ особенное вниманіе приходится удѣлять еще микроскопическому изслѣдованію ихъ, при помощи котораго является возмож-

ность въ значительной мѣрѣ провѣрить выводы, полученные другими методами.

Разсматривая въ микроскопъ хорошо полированную и подготовленную извѣстнымъ образомъ (вытравленную нѣкоторыми веществами) поверхность сплава, по виду ея можно составить близкое представленіе о его внутренней природѣ. Подобно чистымъ металламъ, сплавы ихъ опредѣленнаго химическаго состава имѣютъ кристаллическое строеніе и нерѣдко свою особенную окраску; на поверхности такихъ сплавовъ можно поэтому видѣть въ микроскопъ контуры образовавшихся кристалловъ различной формы и цвѣта, которые въ случаѣ избытка одного изъ металловъ бываютъ окружены его массой. Въ случаѣ образованія простой механической смѣси, въ сплавахъ металловъ можно различить кристаллы отдѣльныхъ металловъ со свойственнымъ имъ цвѣтомъ. Въ эвтектической смѣси кристаллическаго строенія почти незамѣтно, и поверхность сплава имѣетъ видъ массы перепутанныхъ между собою частичекъ двухъ совершенно отдѣльныхъ металловъ или ихъ соединеній, иногда очень однороднаго строенія.

При сплавленіи одного металла съ другими всѣ вообще физическія и механическія свойства ихъ подвергаются значительному измѣненію.

*Удѣльный вѣсъ* сплавовъ бываетъ крайне разнообразенъ, и извѣстны случаи, когда онъ больше, чѣмъ среднее ариѳметическое удѣльныхъ вѣсовъ сплавленныхъ металловъ, а также и меньше его.

*Цвѣтъ* сплавовъ бываетъ иногда среднимъ между двумя сплавляемыми металлами, но нерѣдко въ этомъ отношеніи бываютъ значительныя уклоненія, которыя совершенно не согласуются съ относительнымъ составомъ сплавовъ. Такъ, напримѣръ, сплавъ 90% золота съ 10% алюминія имѣетъ серебристо-бѣлый цвѣтъ; если же содержаніе алюминія возрастаетъ до 20%, то сплавъ получаетъ рубино-красную окраску. Сплавъ 50% золота и 50% серебра личѣмъ не отличается по цвѣту отъ послѣдняго; сплавъ 75% мѣди съ 25% никкеля имѣетъ тоже цвѣтъ второго изъ этихъ металловъ. Объясняется это, конечно, образованіемъ въ сплавахъ химическихъ соединеній того или другого цвѣта.

*Твердость* металловъ при сплавленіи ихъ обыкновенно увеличивается; такъ, олово, само по себѣ мягкій и непрочный металлъ, будучи прибавлено около 2—4% къ мѣди,

дѣлаетъ ее очень твердой, а при содержаніи 25% олова получается сплавъ даже хрупкій. Примѣсь цинка къ мѣди значительно меньше вліяетъ на ея твердость, но зато въ этихъ сплавахъ больше сохраняется ковкость мѣди. Вмѣстѣ съ увеличеніемъ твердости, *ковкость* у сплавовъ дѣлается обыкновенно ниже, чѣмъ у чистыхъ металловъ; такъ, золото, будучи въ чистомъ видѣ наиболѣе ковкимъ металломъ, отъ малѣйшей примѣси свинца, висмута и нѣкоторыхъ другихъ металловъ въ значительной мѣрѣ утрачиваетъ это свойство.

*Упругость* и *абсолютная прочность* металловъ отъ примѣси къ нимъ другихъ металловъ обыкновенно повышаются, но только до извѣстнаго предѣла, за которымъ эти свойства сразу быстро падаютъ.

*Электропроводность* и *теплопроводность* сплавовъ всегда ниже, чѣмъ у чистыхъ металловъ.

Способность сопротивленія химическому воздѣйствію атмосферы, слабыхъ кислотъ и т. п. нерѣдко бываетъ у сплавовъ лучше развита, чѣмъ у отдѣльныхъ металловъ. Такъ, напримѣръ, чистая красная мѣдь довольно быстро разъѣдается морской водой, а металлическій алюминій, вообще, мало устойчивъ въ отношеніи дѣйствія на него соляныхъ растворовъ; алюминіевая же бронза обладаетъ значительнымъ постоянствомъ въ морской водѣ и уступаетъ только благороднымъ металламъ.

Практическое значеніе сплавовъ состоитъ, слѣдовательно, въ томъ, что путемъ прибавки къ металламъ, имѣющимъ техническія примѣненія, тѣхъ или другихъ примѣсей дѣлается возможнымъ значительно повысить желаемыя хорошія качества ихъ и иногда получить совершенно новые металлы съ цѣнными техническими качествами, недостижимыми въ отдѣльныхъ металлахъ.

Наиболѣе употребительные сплавы разнообразныхъ металловъ разсматриваются при ихъ описаніи.

## I ГРУППА ПЕРІОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

### Щелочные металлы.

Литій . . . . . Li = 7
*Натрій* . . . . Na = 23
*Калій* . . . . . K = 39

Рубидій . . . . Rb = 85,2
Цезій . . . . . Cs = 132

Всѣ эти металлы, находясь въ 1 группѣ періодической системы элементовъ, являются наиболѣе яркими представителями элементовъ съ основной химической природой, и такъ какъ многія соединенія ихъ имѣютъ сильно щелочныя свойства, имъ и присвоено названіе *металловъ щелочей*.

По своимъ физическимъ свойствамъ всѣ они представляютъ собой настоящіе металлы, но отличаются незначительнымъ удѣльнымъ вѣсомъ, при чемъ три первыхъ металла легче воды, и литій—наиболѣе легкій изъ всѣхъ металловъ—имѣетъ удѣльный вѣсъ всего 0,59. Въ химическомъ отношеніи щелочные металлы являются крайней противоположностью галоидовъ—этихъ лучшихъ представителей элементовъ металлоидной природы—и легко вступаютъ съ ними въ соединенія, образуя свои наиболѣе распространенныя въ природѣ соли. Эти металлы легко соединяются съ кислородомъ, но окислы ихъ, подобно самимъ металламъ, имѣютъ большое сродство къ водѣ, а потому больше извѣстны гидраты ихъ (NaHO,KOH), или такъ называемыя *ѣдкія щелочи*. Щелочные металлы со всѣми кислотами образуютъ цѣлый рядъ солей.

Во всѣхъ своихъ нормальныхъ соединеніяхъ, имѣющихъ форму RX, щелочные металлы одновалентны. Наиболѣе извѣстные и распространенные элементы этой группы—*натрій и калій*; остальные же элементы, особенно рубидій и цезій, относятся къ числу рѣдкихъ металловъ.

## Натрій.

Натрій распространенъ въ природѣ преимущественно въ видѣ своего хлористаго соединенія NaCl, называемаго поваренной солью; кромѣ того, онъ входитъ въ составъ нѣкоторыхъ минераловъ, находящихся въ почвѣ (альбитъ, кріолитъ), хотя вообще въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ калій. Растенія, растущія въ морѣ, а также на берегу его, содержатъ главнымъ образомъ соли натрія, растенія же наземныя—соли калія. Однимъ изъ распространенныхъ также соединеній натрія, которое встрѣчается въ природѣ въ значительныхъ массахъ, является чилійская селитра $NaNO_3$.

*Металлическій натрій* былъ приготовленъ впервые въ 1807 году англійскимъ химикомъ Дэви посредствомъ разложенія сплавленнаго ѣдкаго натра электрическимъ токомъ. Затѣмъ онъ довольно долго готовился въ значительныхъ количествахъ простымъ накаливаніемъ углекислаго натрія съ порошкообразнымъ углемъ и примѣсью мѣла; натрій возстанавливается при этомъ согласно реакціи:

$$Na_2CO_3+2C=3CO+2Na.$$

Пары его сгущаются въ особомъ холодильникѣ, и затѣмъ натрій собирается прямо подъ нефтью, такъ какъ на воздухѣ его сохранять нельзя, благодаря его способности прямо соединяться съ кислородомъ и съ влажностью, при чемъ онъ превращается въ ѣдкій натръ.

Въ послѣднее время натрій стали опять готовить посредствомъ электролиза ѣдкаго натра въ расплавленномъ видѣ. Будучи легче ѣдкаго натра, металлическій натрій, выдѣляющійся на отрицательномъ полюсѣ, плаваетъ на его поверхности и отъ времени до времени собирается.

Въ свѣжемъ разрѣзѣ натрій представляетъ серебристо-бѣлый металлъ съ сильнымъ блескомъ, который на воздухѣ скоро, однако, пропадаетъ; при обыкновенной температурѣ онъ мягокъ, какъ воскъ, и легко рѣжется ножомъ. Удѣльный вѣсъ его 0,97; при 97,5° онъ плавится, а при 742° кипитъ, давая въ толстомъ слоѣ пурпурно-красные пары. Натрій сильно дѣйствуетъ на воду, разлагая ее съ выдѣленіемъ водорода, по реакціи:

$$H_2O + Na = NaOH + H;$$

при этомъ отдѣляется значительное количество тепла, и натрій, брошенный на воду, сплавляется въ шарикъ, который бѣгаетъ по поверхности ея и, постепенно превращаясь въ ѣдкій натръ NaOH, переходитъ въ растворъ.

Обладая значительнымъ сродствомъ къ кислороду и галоидамъ, металлическій натрій является сильнымъ возстановителемъ, съ каковой цѣлью имъ и пользуются нерѣдко въ химической лабораторіи и промышленности; такъ, напримѣръ, накаливая хлористый магній съ натріемъ, получаютъ чистый магній:

$$MgCl_2 + 2Na = 2NaCl + Mg.$$

Для того, чтобы умѣрить нѣсколько бурный характеръ реакціи съ металлическимъ натріемъ въ присутствіи воды, его берутъ иногда въ видѣ амальгамы, т.-е. раствора натрія въ металлической ртути.

При сгораніи металла натрія въ воздухѣ или въ кислородѣ образуется перекись его $Na_2O_2$ въ видѣ тяжелаго порошка желтоватаго цвѣта, и только прокаливаніемъ этой послѣдней съ металлическимъ натріемъ можно получить нормальную *окись его* $Na_2O$.

*Гидратъ окиси натрія* NaOH, называемый *ѣдкимъ натромъ*, получается при соединеніи этой окиси съ одной молекулой воды, по реакціи:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH.$$

Какъ уже указано выше, ѣдкій натръ образуется еще легче прямымъ взаимодѣйствіемъ металлическаго натрія съ водой.

Эта важнѣйшая по примѣненіямъ въ лабораторіи и химической промышленности *щелочь* готовится въ большихъ количествахъ дѣйствіемъ гашеной извести на растворъ соды, по реакціи:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH.$$

Образующійся при этомъ углекислый кальцій въ водѣ нерастворимъ, и потому реакція проходитъ въ указанномъ направленіи до конца, послѣ чего растворъ ѣдкаго натра можетъ быть прямо слитъ съ осадка, затѣмъ выпаривается досуха и, сплавленный, выливается въ формы.

Ѣдкій натръ готовится въ настоящее время также посредствомъ электролиза воднаго раствора поваренной соли NaCl, по реакціи, описанной уже выше въ вопросѣ объ электролизѣ солей.

Онъ представляетъ бѣлую плотную массу, волокнисто-кристаллическаго строенія; на воздухѣ сырѣетъ и поглощаетъ углекислый газъ ($CO_2$), превращаясь съ поверхности въ углекислый натрій. Въ водѣ онъ хорошо растворяется съ большимъ выдѣленіемъ тепла и имѣетъ сильно щелочныя свойства.

Въ промышленности ѣдкій натръ примѣняется въ большихъ массахъ при фабрикаціи мыла, стекла и многихъ химическихъ продуктовъ.

Большая часть *солей натрія* уже разсмотрены при изученіи соотвѣтственныхъ кислотъ, а потому здѣсь мы ограничимся краткимъ описаніемъ важнѣйшихъ представителей ихъ.

*Поваренная соль* NaCl—важнѣйшее соединеніе натрія, служащее для приготовленія всѣхъ соединеній натрія и

хлора. Добывается изъ морской воды или прямо изъ залежей каменной соли.

*Чилійская селитра* $NaNO_3$—служитъ для приготовленія азотной кислоты и каліевой селитры.

*Углекислый натрій,* или *сода* $Na_2CO_3$, является одной изъ наиболѣе распространенныхъ въ промышленности солей металла натрія и фабрикуется въ настоящее время въ большихъ массахъ по двумъ различнымъ способамъ, пользующимся однимъ и тѣмъ же исходнымъ матеріаломъ—поваренной солью.

*Способъ Леблана* состоитъ изъ двухъ отдѣльныхъ операцій. Сперва поваренная соль нагрѣвается въ смѣси съ сѣрной кислотой, при чемъ она превращается въ сѣрнокислый натрій, по реакціи:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Полученная сѣрнокислая соль смѣшивается съ углемъ и углекислой известью, и затѣмъ вся эта смѣсь прокаливается въ особыхъ печахъ, при чемъ сѣрнокислый натрій возстанавливается углемъ въ сѣрнистый, по реакціи:

$$Na_2SO_4 + 2C = 2CO_2 + Na_2S,$$

а уже этотъ послѣдній превращается въ соду реакціей обмѣннаго разложенія:

$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

Отдѣленіе соды отъ сѣрнистаго кальція производится, благодаря малой растворимости послѣдняго, прямо выщелачиваніемъ полученной въ печахъ массы водой.

*Аммiачный способъ* добыванія соды состоитъ въ томъ, что растворъ поваренной соли насыщается подъ нѣкоторымъ давленіемъ аммiакомъ $NH_3$ и углекислымъ газомъ $CO_2$; при этомъ, по реакціи:

$$NaCl + H_2O + NH_3 + CO_2 = NH_4Cl + NaHCO_3,$$

образуется трудно растворимая въ водѣ кислая угленатровая соль $NaHCO_3$, которая и выпадаетъ изъ раствора въ видѣ твердаго осадка; при прокаливаніи этой соли, она превращается въ среднюю угленатровую соль, или соду, по реакціи:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Аммiачный способъ даетъ болѣе чистый и дешевый продуктъ и распространяется въ техникѣ, совершенно вытѣс-

няя старый способъ Леблана. Выгода его состоитъ въ томъ, что образующійся въ реакціи хлористый аммоній $NH_4Cl$ служитъ вновь для добыванія амміака, необходимаго въ этомъ процессѣ.

Кромѣ того, извѣстны *сѣрнокислыя соли* $Na_2SO_4$ и $NaHSO_4$ и *борнокислая* $Na_2B_4O_7$.

Большая часть солей натрія хорошо растворимы въ водѣ.

## Калій.

Въ природѣ калій встрѣчается довольно часто въ минеральномъ царствѣ, являясь одной изъ составныхъ частей полевого шпата ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) и другихъ подобныхъ ему двойныхъ силикатовъ калія и алюминія. Вывѣтриваніемъ этихъ минераловъ образуются различныя соединенія калія, которыя поэтому находятся всегда въ почвѣ, а растворимыя изъ нихъ попадаютъ затѣмъ вмѣстѣ съ почвенной водой въ растенія; если растенія сжечь, то находящіяся въ нихъ соли калія превращаются въ углекислую соль, или поташъ $K_2CO_3$, который раньше и добывался именно изъ золы наземныхъ растеній выщелачиваніемъ ея водой. Соединеніе калія съ хлоромъ, аналогичное хлористому натрію, въ свободномъ состояніи встрѣчается рѣдко; но имѣются богатыя залежи такъ называемаго карналита (въ Стассфуртѣ), представляющаго собою двойную соль хлористаго калія и хлористаго магнія $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$. Достаточно растворить карналитъ въ водѣ—онъ распадается на двѣ простыя соли—$KCl$ и $MgCl_2$, дальнѣйшее раздѣленіе которыхъ производится просто на основаніи ихъ различной растворимости въ водѣ.

*Металлическій калій* былъ полученъ впервые также Дэви (1807 г.) одновременно съ натріемъ посредствомъ разложенія электрическимъ токомъ сплавленнаго ѣдкаго кали $KOH$. Въ настоящее время онъ получается, подобно натрію, прокаливаніемъ смѣси поташа съ порошкомъ угля:

$$K_2CO_3 + 2C = 3CO + 2K,$$

а также электролизомъ ѣдкаго кали.

По своимъ свойствамъ металлическій калій во многомъ напоминаетъ натрій; онъ представляетъ собою мягкій металлъ, съ блестящимъ бѣлымъ разрѣзомъ, легко окисляющійся во влажномъ воздухѣ, и потому онъ долженъ сохраняться въ керосинѣ или нефтяномъ маслѣ (жидкости, не

содержащія кислорода). Удѣльный вѣсъ металлическаго калія 0,865; плавится онъ при 62°,5 и кипитъ при 667°, давая пары зеленаго цвѣта.

На воду калій дѣйствуетъ подобно натрію, но разлагаетъ ее еще съ большей энергіей, такъ что выдѣляющійся при этомъ водородъ загорается и даетъ яркое пламя, окрашенное, благодаря присутствію паровъ калія, въ фіолетовый цвѣтъ; самъ калій превращается при этомъ въ ѣдкое кали:

$$H_2O + K = KOH + H.$$

При сгораніи на воздухѣ калій обращается въ перекись $K_2O_4$, которая при накаливаніи до высокой температуры распадается и, выдѣливши кислородъ, превращается въ *окись калія* $K_2O$.

*Ѣдкое кали* KOH, или гидратъ окиси калія, готовится въ большихъ количествахъ, подобно ѣдкому натру, взаимодѣйствіемъ поташа и гашеной извести:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH.$$

Растворъ ѣдкаго кали легко отдѣляется отъ нерастворимаго углекислаго кальція, и послѣ выпариванія воды ѣдкое кали получается въ твердомъ видѣ. Для полученія химически-чистаго ѣдкаго кали его растворяютъ въ винномъ спиртѣ и тѣмъ отдѣляютъ отъ нерастворимыхъ въ немъ минеральныхъ примѣсей.

Ѣдкое кали, подобно ѣдкому натру, представляетъ сильнѣйшую щелочь.

Важнѣйшія соли калія были уже изучены раньше, и потому ограничимся также краткимъ перечисленіемъ ихъ.

*Хлористый калій* KCl—добывается изъ карналита и является исходнымъ матеріаломъ при приготовленіи большей части соединеній этого металла.

*Бромистый калій* KBr—готовится раствореніемъ брома въ ѣдкомъ кали и примѣняется въ большихъ количествахъ въ фотографіи, а также въ медицинѣ.

*Іодистый калій* KJ—примѣняется въ медицинѣ.

*Каліевая селитра* $KNO_3$—готовится изъ хлористаго калія и натровой селитры, по реакціи:

$$KCl + NaNO_3 = NaCl + KNO_3.$$

Хотя въ этомъ случаѣ оба образующіяся въ реакціи соединенія растворимы въ водѣ, но въ горячей водѣ каліевая селитра растворима много больше, чѣмъ хлористый натрій, и

потому при смѣшеніи хлористаго калія и азотнонатровой соли горячій растворъ довольно быстро насыщается въ отношеніи хлористаго натрія, который выдѣляется въ видѣ твердаго осадка, а каліевая селитра остается въ растворѣ. Сливая и охлаждая затѣмъ растворъ, можно выдѣлить всю образовавшуюся селитру въ твердомъ видѣ.

Каліевая селитра примѣняется для фабрикаціи дымнаго пороха.

*Углекислый калій* $K_2CO_3$, или поташъ, добывается выщелачиваніемъ золы наземныхъ растеній и главнымъ образомъ изъ хлористаго калія по такому же способу, какъ сода изъ хлористаго натрія.

*Бертоллетова соль* $KClO_3$ (хлорновато-каліевая соль)—добывается дѣйствіемъ хлора на горячій растворъ ѣдкаго кали. Примѣняется, какъ сильно окисляющее средство, а также для добыванія кислорода.

*Ціанистый калій*—$KCN$, *роданистый калій*—$KCNS$ и др.

## Спектральный анализъ.

Многіе элементы, будучи внесены въ видѣ того или другого соединенія въ несвѣтящее пламя спиртовой или газовой горѣлки, окрашиваютъ его въ свой характерный цвѣтъ; такъ, натрію и его соединеніямъ свойственно желтое окрашиваніе, калію—фіолетовое, стронцію—пурпурно-красное и т. д. Этимъ явленіемъ нерѣдко пользуются при анализѣ химическихъ соединеній, хотя, въ случаѣ присутствія одновременно нѣсколькихъ элементовъ, наблюденіе затрудняется тѣмъ, что одинъ элементъ можетъ совершенно скрыть присутствіе другихъ. Гораздо удобнѣе является въ этомъ отношеніи изслѣдованіе не самаго пламени, а того спектра, который получается при пропусканіи исходящихъ отъ него свѣтовыхъ лучей черезъ призму, что и составляетъ основу спектральнаго анализа, введеннаго въ химію нѣмецкими учеными Кирхгофомъ и Бунзеномъ въ серединѣ прошлаго столѣтія.

Извѣстно, что если пропустить черезъ стеклянную призму лучи бѣлаго свѣта, они не только отклоняются отъ своего направленія, но еще распадаются на рядъ цвѣтныхъ лучей, которые на экранѣ образуютъ *полный непрерывный спектръ*, составленный изъ всѣхъ цвѣтовъ радуги, отъ краснаго до фіолетоваго. Каждое твердое или жидкое тѣло при достаточномъ накаливаніи даетъ именно бѣлый свѣтъ и вмѣстѣ съ тѣмъ

непрерывный спектръ; раскаленные же газы и пары даютъ свѣтовые лучи только изъ нѣсколькихъ отдѣльныхъ линій, окрашенныхъ въ характерные цвѣта и занимающихъ всегда опредѣленное положеніе. Такой спектръ называется уже *прерывчатымъ*; такъ, натрій даетъ спектръ въ видѣ одной или нѣсколькихъ линій яркожелтаго цвѣта, калій—красную и синюю линіи, стронцій—нѣсколько красныхъ и одну синюю линію и т. д. Такимъ образомъ, изучая спектръ отъ какого-нибудь пламени, въ которомъ находятся пары одного или нѣсколькихъ элементовъ, всѣ ихъ можно легко обнаружить по характернымъ для каждаго изъ нихъ линіямъ.

Для изученія спектра въ лабораторіяхъ пользуются особымъ приборомъ, называемымъ *спектроскопомъ*, устройство котораго показано схематически на слѣдующей фигурѣ (рис. 41).

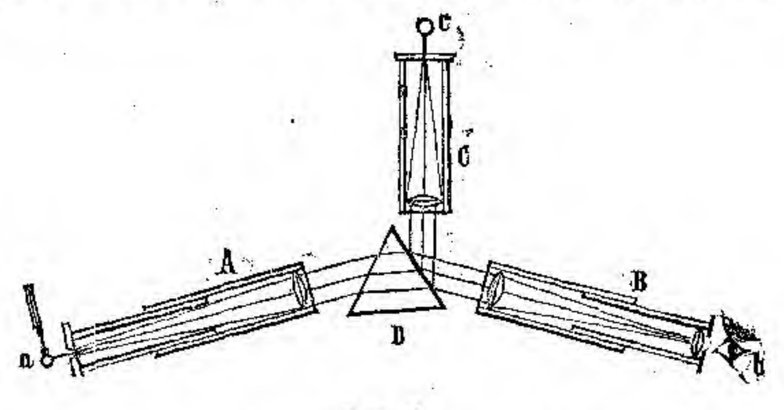



Рис. 41.

Труба A направляетъ снопъ параллельныхъ лучей отъ пламени *a* на стеклянную призму D, при чемъ образующійся спектръ разсматривается въ трубу B глазомъ b. Для того чтобы имѣть возможность точно опредѣлять положеніе получающихся при этомъ линейныхъ, прерывчатыхъ спектровъ, имѣется еще труба C, въ которой находится прозрачная сѣтка—шкала, освѣщенная небольшимъ огонькомъ *c*; лучи, проходящіе черезъ эту трубку, въ призмѣ D испытываютъ полное внутреннее отраженіе, при чемъ въ трубѣ B одновременно со спектромъ получается изображеніе шкалы, по которому и можно совершенно точно отмѣтить положеніе каждой отдѣльной линіи спектра.

Кромѣ спектровъ сплошныхъ и линейныхъ, большое значеніе имѣютъ еще такъ называемые *спектры поглощенія*, получаю-

щіеся въ томъ случаѣ, когда свѣтовые лучи, прежде чѣмъ попадутъ въ преломляющую призму, проходятъ через какую-нибудь среду (паровъ или газовъ, растворовъ и т. п.); сплошной спектръ, соотвѣтствующій бѣлымъ лучамъ, получаетъ при этомъ характерное измѣненіе, состоящее въ томъ, что въ немъ получаются особенныя полосы или линіи, примѣромъ которыхъ могутъ служить извѣстныя уже изъ физики фраунгоферовы линіи въ спектрѣ солнца.

Спектральный анализъ имѣетъ въ настоящее время огромное значеніе, давая возможность открывать въ пламени присутствіе малѣйшихъ количествъ различныхъ элементовъ, не поддающихся никакому другому способу химическаго анализа; съ помощью его, такимъ образомъ, удалось открыть уже много такъ называемыхъ рѣдкихъ элементовъ—цезій, рубидій, таллій, галлій и др., и вмѣстѣ съ тѣмъ удалось проникнуть въ таинственную область познанія химическаго состава и даже физическаго состоянія различныхъ небесныхъ свѣтилъ, удаленныхъ отъ земли на огромныя разстоянія.

## II ГРУППА ПЕРІОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Бериллій . . . . | Be | = 9 |
| Кальцій . . | Ca | = 39,9 | Магній . . . . . | Mg | =24,3 |
| Стронцій. . | Sr | =87, 4 | Цинкъ . . . . . | Zn | = 65,1 |
| Барій. . . | Ba | 136,9 | Кадмій . . . . . | Cd | =111,7 |
| | | | Ртуть . . . . . . | Hg | = 199,8 |

Всѣ элементы второй группы періодической системы, принадлежащіе къ большимъ періодамъ, могутъ быть раздѣлены на 2 подгруппы сходныхъ между собою элементовъ. *Элементы четныхъ рядовъ*—кальцій, стронцій и барій имѣютъ много общаго между собою и составляютъ подгруппу такъ называемыхъ *щелочно-земельныхъ металловъ*; всѣ они принадлежатъ къ легкимъ металламъ и имѣютъ малый удѣльный вѣсъ (меньше пяти). Въ своихъ окислахъ, обладающихъ сильно-основными свойствами, они проявляютъ большое сходство со щелочными металлами; названіе же земельныхъ металловъ придается имъ по землистому виду ихъ окисей, напоминающихъ въ этомъ отношеніи окись алюминія, или глиноземъ. Характернымъ признакомъ этой подгруппы является еще растворимость сѣрныхъ соединеній и нерастворимость сѣрнокислыхъ солей щелочно-земельныхъ металловъ.

*Элементы нечетныхъ рядовъ*—магній, цинкъ, кадмій и ртуть составляютъ вторую подгруппу, которая характеризуется слабо-основными свойствами окисей ихъ и, въ отличіе отъ щелочно-земельныхъ металловъ, растворимостью сѣрнокислыхъ солей. Всѣ эти металлы имѣютъ гидраты окисловъ, нерастворимые въ водѣ, и обладаютъ способностью къ образованію основныхъ и двойныхъ солей, что обыкновенно находится въ связи съ слабыми основными свойствами окисловъ металловъ.

Элементъ бериллій Be, находясь въ ряду типическихъ элементовъ, имѣетъ своеобразныя свойства и замѣтно отличается отъ остальныхъ элементовъ второй группы.

## Щелочно-земельные металлы.

### Кальцій, стронцій, барій.

Важнѣйшимъ представителемъ этой группы металловъ является *кальцій*, соединенія котораго весьма распространены въ природѣ и входятъ въ значительныхъ массахъ въ составъ земной коры. Чаще всего онъ встрѣчается въ видѣ своего углекислаго соединенія $CaCO_3$, изъ котораго состоятъ столь распространенные минералы—известнякъ, мраморъ и мѣлъ; затѣмъ довольно широко распространена его сѣрнокислая соль $CaSO_4$ (гипсъ), фосфорнокислая соль $Ca_3(PO_4)_2$ и, наконецъ, фтористый кальцій, или такъ называемый плавиковый шпатъ $CaF_2$. Почти во всѣхъ природныхъ водахъ содержатся въ растворенномъ состояніи углекислый и сѣрнокислый кальцій; соединенія его часто встрѣчаются также въ растительныхъ и животныхъ организмахъ. Такъ, въ костяхъ содержится много фосфорнокислаго кальція, а въ яичной скорлупѣ—углекислаго кальція.

*Металлическій кальцій* готовится легче всего посредствомъ разложенія сплавленнаго хлористаго кальція $CaCl_2$ электрическимъ токомъ; онъ представляетъ собою блестящій металлъ желтаго цвѣта съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,57, способный хорошо сохраняться въ сухомъ, чистомъ воздухѣ. Онъ разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ подобно калію и натрію, по реакціи:

$$2H_2O + Ca = H_2 + Ca(OH)_2,$$

а потому во влажномъ воздухѣ быстро покрывается слоемъ гидрата окиси его, который переходитъ затѣмъ въ углекис-

лую соль. Сгорая, кальцій даетъ *окись его* CaO, вещество, всѣмъ извѣстное подъ названіемъ извести.

*Известь* въ природѣ въ свободномъ состояніи не встрѣчается, что легко объясняется тѣмъ, что она представляетъ собою энергическое основаніе, легко соединяющееся съ кислотными соединеніями въ соотвѣтственныя соли. На практикѣ известь добывается въ значительныхъ количествахъ посредствомъ накаливанія углекальціевой соли, которая разлагается при этомъ по реакціи:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Исходнымъ матеріаломъ для приготовленія извести служитъ камень известнякъ; его засыпаютъ въ особыя печи въ перемѣшку съ слоями топлива, на счетъ теплоты котораго, выдѣляющейся при сгораніи, и происходитъ разложеніе известняка на углекислый газъ и известь. Съ точки зрѣнія химическаго равновѣсія интересно замѣтить, что полное разложеніе углекальціевой соли достижимо только въ томъ случаѣ, если образующійся при этомъ углекислый газъ будетъ совершенно удаленъ (стр. 248); поэтому обжиганіе известняка ведется обыкновенно въ присутствіи водяныхъ паровъ или же въ струѣ воздуха.

Окись кальція, или такъ называемая *негашеная известь*, представляетъ собою бѣлое аморфное тѣло, неплавкое даже при очень высокой температурѣ. На воздухѣ она поглощаетъ влажность и углекислый газъ и постепенно превращается обратно въ углекислую соль.

Если смочить окись кальція небольшимъ количествомъ воды, она сильно разогрѣвается, жадно поглощая воду, вспучивается и разсыпается въ бѣлый аморфный порошокъ, который представляетъ *гидратъ окиси кальція*, или *гашеную известь*:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Гидратъ окиси кальція представляетъ собою прочное химическое соединеніе и только при температурѣ краснаго каленія можетъ выдѣлить молекулу воды и превратиться опять въ безводную окись. Онъ немного растворимъ въ водѣ, при чемъ получается растворъ щелочной реакціи, извѣстный подъ названіемъ известковой воды; если взбалтывать известковую воду съ углекислымъ газомъ, она тотчасъ же мутится вслѣдствіе образованія нерастворимаго въ водѣ углекислаго кальція:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O,$$

почему этимъ растворомъ и пользуются для открытія углекислаго газа.

Гашеная известь находитъ себѣ широкое примѣненіе въ химической промышленности, какъ дешевая щелочь; ею пользуются при фабрикаціи амміака, ѣдкаго кали и натра, для обмыливанія жировъ и т. п. Но главнымъ образомъ гашеная известь примѣняется для приготовленія такъ называемаго *раствора*, употребляющагося при постройкѣ каменныхъ домовъ. Съ этой цѣлью приготовляется тѣстообразная смѣсь 1 объема извести съ водой и 3—4 объемами песка, который служитъ для того, чтобы придать цементу большую пористость, а вмѣстѣ съ тѣмъ предотвратить при затвердѣваніи цемента образованіе трещинъ. Процессъ затвердѣванія известковаго раствора состоитъ первоначально въ томъ, что содержащаяся въ немъ вода испаряется, а гидратъ окиси кальція переходитъ въ твердое, кристаллическое состояніе, схватывая вмѣстѣ съ тѣмъ находящійся въ растворѣ песокъ въ крѣпкую и плотную массу. По мѣрѣ того, какъ известковый растворъ усыхаетъ, въ поверхностяхъ соприкосновенія его съ воздухомъ идетъ замѣтное поглощеніе углекислаго газа съ образованіемъ углекислаго кальція $CaCO_3$; но этотъ процессъ проникаетъ на довольно незначительную глубину, и его значеніе состоитъ не столько въ приданіи прочности затвердѣвшему раствору, сколько въ образованіи въ швахъ кладки нерастворимаго въ водѣ поверхностнаго слоя, который предохраняетъ внутренніе слои раствора отъ размыванія его водой. Кромѣ этихъ двухъ процессовъ, въ поверхностяхъ соприкосновенія извести съ кирпичомъ обнаруживается несомнѣнно химическое взаимодѣйствіе ея съ кремнеземомъ глины, при чемъ образующіеся силикаты кальція связываютъ очень прочно затвердѣвшій растворъ съ самымъ кирпичомъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и ему самому придаютъ еще большую прочность.

Если известнякъ, употребляющійся для приготовленія извести, содержитъ въ значительномъ количествѣ примѣсь глины, то при обжиганіи его получается продуктъ совершенно особенной природы; будучи смѣшанъ съ водой, онъ не гасится подобно обыкновенной извести, а изъ кашеобразнаго состоянія довольно быстро затвердѣваетъ, дѣлаясь постепенно болѣе и болѣе прочнымъ. Несомнѣнно, при этомъ имѣетъ мѣсто образованіе какихъ-то химическихъ соединеній изъ извести, глинозема, кремнезема и воды, при чемъ кремнеземъ $SiO_2$ и глиноземъ

$Al_2O_3$ играютъ роль ангидридовъ, а окись кальція CaO—роль основанія; имѣя въ виду, что затвердѣвшій уже гидравлическій цементъ всегда содержитъ значительное количество химически связанной воды, нужно думать, что вода тоже входитъ въ химическій составъ образующихся при затвердѣваніи цементовъ соединеній. На этомъ основано приготовленіе такъ называемыхъ *гидравлическихъ цементовъ*, которые готовятся или прямо обжиганіемъ соотвѣтственныхъ горныхъ породъ подходящаго состава или же искусственнымъ смѣшеніемъ и обжигомъ указанныхъ выше составныхъ частей. По анализамъ Михаэлиса, хорошій гидравлическій цементъ имѣетъ такой составъ:

| | % | Молек. отношеніе. |
|---|---|---|
| CaO | 59,62 | 2,1257 |
| $SiO_2$ | 23,96 | 0,7987 |
| $Al_2O_3$ | 7,30 | 0,1423 |
| $Fe_2O_3$ | 3,31 | 0,0414. |

Цементы эти широко примѣняются для подводныхъ построекъ, а, благодаря ихъ значительной прочности, за послѣднее время изъ цементной массы нерѣдко дѣлаются вообще постройки, въ которыхъ требуется большая прочность,—своды, трубы, резервуары и т. д. Въ смѣси со щебнемъ, въ извѣстной пропорціи, гидравлическіе цементы находятъ себѣ примѣненіе въ такъ называемыхъ *бетонныхъ* постройкахъ, которыя послѣ достаточнаго затвердѣнія превращаются въ сплошные монолиты, какъ бы отлитые изъ цѣльнаго камня; постройки этого рода имѣютъ огромное значеніе въ современномъ военно-инженерномъ дѣлѣ.

Для кальція извѣстенъ рядъ солей, въ которыхъ онъ является двухвалентнымъ металломъ.

*Хлористый кальцій* $CaCl_2$ въ природѣ встрѣчается сравнительно рѣдко, искусственно же можетъ быть легко приготовленъ прямымъ раствореніемъ мрамора или мѣла въ соляной кислотѣ; онъ хорошо растворимъ въ водѣ и изъ раствора выдѣляется въ видѣ кристаловъ $CaCl_2.6H_2O$. Если прокалить твердый хлористый кальцій, то онъ теряетъ кристаллизаціонную воду и превращается въ бѣлую пористую массу, жадно поглощающую водяные пары, почему онъ въ этомъ видѣ находитъ себѣ примѣненіе для высушиванія газовъ.

*Углекислый кальцій* $CaCO_3$ является важнѣйшею солью этого металла; соль эта входитъ, какъ уже указано выше, въ составъ многихъ соотвѣтственныхъ минераловъ—*известняка, мрамора, мѣла*; кромѣ того, въ совершенно чистомъ видѣ она образуетъ нѣсколько разновидностей *известковаго шпата*, встрѣчающагося въ видѣ прозрачныхъ кристалловъ двухъ различныхъ формъ. Одна изъ разновидностей этого минерала, такъ называемый *исландскій шпатъ*, интересна по способности ея кристалловъ къ двойному преломленію свѣтовыхъ лучей, почему онъ находитъ себѣ примѣненіе въ поляризаціонныхъ аппаратахъ. Искуственно эта соль можетъ быть приготовлена взаимодѣйствіемъ какой-нибудь растворимой соли кальція съ растворимой же углекислой солью, напримѣръ:

$$CaCl_2+Na_2CO_3=CaCO_3+2NaCl.$$

Углекислый кальцій представляетъ собою твердое бѣлое тѣло, нерастворимое въ водѣ чистой, но замѣтно растворяющееся въ водѣ, содержащей углекислый газъ; подъ дѣйствіемъ всѣхъ кислотъ соль эта разлагается съ выдѣленіемъ углекислаго газа.

*Сѣрнокислая соль кальція* $CaSO_4$ находится въ природѣ, главнымъ образомъ, въ видѣ минерала *гипса*, имѣющаго составъ $CaSO_4.2H_2O$. Искуственно ее можно приготовить, смѣшивая растворимую соль кальція съ какой-нибудь сѣрнокислой солью, при чемъ сѣрнокислый кальцій, будучи почти совершенно нерастворимъ въ водѣ, выдѣляется въ видѣ бѣлаго осадка.

Кромѣ того, извѣстны: *фосфорнокислый кальцій* $Ca_3(PO_4)_2$, находящійся въ костяхъ и въ почвѣ; *бѣлильная известь* $Ca(ClO)_2+CaCl_2$ и др.

*Стронцій и барій* находятся въ природѣ подобно кальцію преимущественно въ видѣ своихъ углекислыхъ и сѣрнокислыхъ солей:

$$SrCO_3 \; . \; . \; . \; . \; SrSO_4,$$
$$BaCO_3 \; . \; . \; . \; BaSO_4,$$

но встрѣчаются значительно рѣже его. Оба металла могутъ быть приготовлены въ чистомъ состояніи тѣмъ же способомъ, какъ и кальцій, а именно—разложеніемъ посредствомъ электрическаго тока ихъ хлористыхъ соединеній; по внѣшнему виду они напоминаютъ металлическій кальцій и представляютъ легкіе металлы желтаго цвѣта, способные разлагать воду при обыкновенной температурѣ.

Имѣя въ виду полное сходство стронція и барія съ кальціемъ какъ въ отношеніи формъ, такъ и химической природы ихъ соединеній, мы ограничимся только нѣкоторыми указаніями на то вліяніе, какое оказываетъ на природу этихъ металловъ ихъ атомный вѣсъ; при этомъ для простоты воспользуемся слѣдующей схемой, гдѣ стрѣлка направленія → показываетъ возрастаніе той или другой величины или способности, принадлежащей этимъ металламъ, а стрѣлка направленія ← показываетъ, обратно, уменьшеніе этихъ величинъ:

| | |
|---|---|
| Атомный вѣсъ . . . . . . . . . . . . . . . . . . | → |
| Способность металловъ къ реакціямъ . . . . . . | → |
| Основныя свойства гидратовъ окисей ихъ . . . . | → |
| Растворимость гидратовъ окисей. . . . . . . . . | → |
| Растворимость хлористыхъ и азотнокислыхъ солей. | ← |
| Растворимость сѣрнокислыхъ солей . . . . . . . | ← |

*Изъ соединеній стронція* наиболѣе интересны его соли: сѣрнокислая $SrSO_4$, находящаяся въ природѣ въ минералѣ целестинѣ, и азотнокислая $Sr(NO_3)_2$, нерѣдко примѣняемая для приготовленія краснаго цвѣтного огня; всѣ соединенія стронція окрашиваютъ безцвѣтное газовое пламя въ красивый пурпурно-красный цвѣтъ.

*Для барія* интересны его соединенія съ кислородомъ: окись $BaO$ и перекись $BaO_2$, не разъ уже упоминавшіяся раньше, и, кромѣ того, соли: хлористая $BaCl_2$ и азотнокислая $Ba(NO_3)_2$, хорошо растворимыя въ водѣ, затѣмъ—углекислая $BaCO_3$ и сѣрнокислая $BaSO_4$, совершенно нерастворимыя въ водѣ.

## Магній.

Соединенія магнія довольно распространены въ природѣ и встрѣчаются почти въ такихъ же значительныхъ массахъ, какъ соединенія кальція. Наиболѣе важными минералами магнія являются *магнезитъ*, состоящій изъ его углекислой соли $MgCO_3$, и *доломитъ*, представляющій собою двойную углекислую соль магнія и кальція—$MgCO_3.CaCO_3$; оба эти минерала образуютъ цѣлыя горы. Магній нерѣдко входитъ въ составъ природныхъ силикатовъ, среди которыхъ извѣстны: минералъ *талькъ*—$4SiO_2.3MgO$, *азбестъ* (горный ленъ)—$SiO_2(MgCa)O$ и др. Во многихъ естественныхъ водахъ (въ

особенности, въ морской) находится въ растворѣ сѣрнокислая соль $MgSO_4$, придающая имъ горькій вкусъ.

*Металлическій магній* готовится въ настоящее время, главнымъ образомъ, посредствомъ электролиза хлористаго магнія $MgCl_2$ или же возстановленіемъ того же соединенія посредствомъ сплавленія его съ металлическимъ натріемъ. Магній представляетъ собою серебристо-бѣлый металлъ, очень легкій (уд. в. 1,75), плавящійся при 750°; на воздухѣ онъ сохраняется довольно хорошо, хотя со временемъ все-таки покрывается бѣлымъ налетомъ окиси. При обыкновенной температурѣ онъ на воду не дѣйствуетъ, а при кипяченіи медленно разлагаетъ ее. Будучи накаленъ на воздухѣ или въ кислородѣ немного выше температуры его плавленія, магній загорается и горитъ яркимъ, ослѣпительно-бѣлымъ пламенемъ, свѣтомъ котораго часто пользуются для фотографированія темныхъ внутреннихъ помѣщеній; при сгораніи магнія образуется *окись его* $MgO$ въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка, называемаго еще *магнезіей*.

При накаливаніи въ атмосферѣ азота магній соединяется съ этимъ газомъ, давая соединеніе $MgN_2$, способное подъ вліяніемъ воды разлагаться съ выдѣленіемъ амміака.

*По химической природѣ*, какъ уже было указано выше, магній является элементомъ нечетнаго ряда второй группы, хотя, благодаря его малому атомному вѣсу, въ немъ не такъ отчетливо выражаются тѣ свойства, которыя принадлежатъ цинку и ртути. Основныя свойства въ окиси его $MgO$ проявляются слабо, и гидратъ ея $Mg(OH)_2$ въ водѣ почти совершенно нерастворимъ; но, тѣмъ не менѣе, въ присутствіи воды онъ еще переводитъ красный лакмусъ въ синій. Гидратъ окиси магнія можетъ быть полученъ реакціей, примѣняемой обыкновенно къ тяжелымъ металламъ, а именно дѣйствіемъ щелочи на какую-нибудь растворимую соль его, напримѣръ:

$$MgCl_2 + 2KOH = 2KCl + Mg(OH)_2.$$

Окись магнія, подобно извести, представляетъ собою тѣло, неплавкое даже при очень высокой температурѣ и потому находитъ себѣ примѣненіе при фабрикаціи огнеупорныхъ кирпичей; для приготовленія ея въ большихъ массахъ пользуются обыкновенно минераломъ магнезитомъ, который при обжиганіи разлагается подобно углекислой извести, съ выдѣленіемъ углекислаго газа и магнезіи:

$$MgCO_3 = CO_2 + MgO.$$

Окись магнія или гидратъ ея вполнѣ насыщаютъ кислоты и, растворяясь въ нихъ, образуютъ *соли магнія*, какъ двухвалентнаго металла. Изъ этихъ солей извѣстны: *сѣрнокислая*, или такъ называемая *горькая соль* $MgSO_4$, кристаллизующаяся съ $7H_2O$ (примѣняется въ медицинѣ), и *хлористая соль* $MgCl_2$, встрѣчающаяся въ природѣ въ видѣ минерала *карналита*, который представляетъ собою двойную соль $KCl.MgCl_2.6H_2O$; обѣ эти соли хорошо растворимы въ водѣ.

Характерной чертой магнія, какъ слабо-основного элемента, является способность его къ образованію основныхъ и двойныхъ солей. Такъ, при дѣйствіи на сѣрнокислую соль магнія содой образуется не средняя соль—$MgCO_3$, а основная соль—$MgCO_3.Mg(OH)_2$, по реакціи:

$$2MgSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = MgCO_3.Mg(OH)_2 + CO_2 + 2Na_2SO_4.$$

Двойныя соли магнія образуются при простомъ смѣшеніи солей его съ солями нѣкоторыхъ, въ особенности щелочныхъ, металловъ; кромѣ указаннаго выше карналита, известны еще двойныя соли:

$$KCl.MgSO_4.3H_2O, \qquad K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O \text{ и др.}$$

## Цинкъ.

Важнѣйшими рудами цинка, изъ которыхъ и производится его добываніе, являются углекислое его соединеніе $ZnCO_3$, называемое *благороднымъ галмеемъ*, и сѣрнистое соединеніе $ZnS$, называемое *цинковой обманкой*. Металлургія цинка очень проста, такъ какъ при обжиганіи обѣ руды легко переходятъ въ окись цинка, а эта послѣдняя простымъ прокаливаніемъ съ углемъ возстанавливается въ металлъ; такимъ образомъ, добываніе цинка изъ его сѣрнистой руды можетъ быть представлено реакціями:

$$ZnS + 3O = SO_2 + ZnO,$$
$$ZnO + C = CO + Zn.$$

Чтобы собрать возстановляющійся металлическій цинкъ, печи, въ которыхъ онъ добывается, соединяются съ особыми желѣзными холодильниками, въ которыхъ пары цинка (онъ кипитъ при 1000°) сгущаются сперва въ порошокъ сѣраго цвѣта, состоящій отчасти изъ металла, а отчасти изъ окиси его и называемый цинковой пылью; а затѣмъ уже цинкъ сплавляется и выливается въ формы. Получающійся при

этомъ цинкъ, однако, далеко еще не чистъ и для освобожденія отъ примѣсей (свинца и желѣза) подвергается еще нѣсколько разъ перегонкѣ.

Цинкъ представляетъ собою голубовато-бѣлый металлъ съ сильнымъ блескомъ; удѣльный вѣсъ его 7,15. При обыкновенной температурѣ онъ очень хрупокъ, при накаливаніи до 100°—150° легко вальцуется въ листы, а при температурахъ выше 200° дѣлается опять очень хрупкимъ, такъ что можетъ быть истолченъ въ порошокъ; плавится онъ при 415°. При храненіи на воздухѣ цинкъ отличается большимъ постоянствомъ и съ теченіемъ времени обыкновенно только съ поверхности покрывается слоемъ углекислой соли $ZnCO_3$, которая совершенно предохраняетъ его отъ дальнѣйшаго окисленія; поэтому онъ находитъ себѣ широкое примѣненіе для оцинкованія листового желѣза и проволоки, чтобы предохранить ихъ отъ ржавчины, а также и самъ по себѣ въ видѣ листовъ.

Обладая способностью легко растворяться въ кислотахъ, съ выдѣленіемъ водорода, цинкъ часто примѣняется въ химическихъ лабораторіяхъ для добыванія этого газа; кромѣ того, онъ употребляется еще въ довольно большихъ количествахъ для устройства гальваническихъ батарей, при чемъ съ поверхности онъ покрывается обыкновенно слоемъ амальгамы, легко образующейся при прямомъ соприкосновеніи чистой поверхности металла со ртутью.

При накаливаніи на воздухѣ цинкъ горитъ голубоватымъ пламенемъ и превращается въ окись его $ZnO$.

*По химической природѣ* цинкъ во многомъ напоминаетъ магній и, подобно ему, представляетъ собою металлъ съ слабо-основными свойствами, во всѣхъ соединеніяхъ двухвалентный.

*Окись цинка* $ZnO$ особенно легко образуется при сгораніи паровъ этого металла на воздухѣ, при чемъ она получается въ видѣ тонкаго бѣлаго порошка, который находитъ себѣ практическое примѣненіе, какъ цинковыя бѣлила; въ водѣ она нерастворима, а при растворенiи въ кислотахъ образуетъ соотвѣтственныя соли.

Для полученія *гидрата окиси цинка* $Zn(OH)_2$, нужно по общему способу подѣйствовать на растворъ какой-нибудь соли цинка щелочью, при чемъ онъ получается въ видѣ бѣлаго аморфнаго осадка:

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Zn(OH)_2;$$

если же прилить избытокъ щелочи, то образующійся осадокъ опять растворяется, такъ какъ гидратъ окиси цинка имѣетъ слабыя основныя свойства и со щелочью легко образуетъ такъ называемые *цинкаты* (подобные алюминатамъ) соотвѣтственныхъ металловъ:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = 2H_2O + Zn(ONa)_2.$$

Образованіемъ тѣхъ же цинкатовъ нужно объяснить способность металлическаго цинка растворяться въ щелочахъ съ выдѣленіемъ водорода:

$$Zn + 2NaOH = Zn(ONa)_2 + H_2.$$

*Изъ солей цинка* интересны его *хлористое соединеніе* $ZnCl_2$, которое приготовляется раствореніемъ металлическаго цинка въ соляной кислотѣ и примѣняется въ большихъ количествахъ для пропитыванія желѣзнодорожныхъ шпалъ и вообще дерева, чтобы предохранить его отъ гніенія, и, кромѣ того, *цинковый купоросъ* $ZnSO_4$, кристаллизующійся подобно сѣрнокислому магнію въ ромбическихъ кристаллахъ состава $ZnSO_4.7H_2O$; при нагрѣваніи цинковаго купороса онъ легко выдѣляетъ 6 молекулъ кристаллизаціонной воды, но прочно удерживаетъ послѣднюю молекулу, которая, должно быть, находится въ болѣе прочной химической связи съ самой солью. Обѣ эти соли хорошо растворимы въ водѣ.

*Сѣрнистое соединеніе* цинка $ZnS$, встрѣчающееся въ природѣ, можетъ быть приготовлено и искусственно, дѣйствіемъ сѣрнистыхъ щелочей на соли цинка, при чемъ оно получается въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка, растворимаго въ кислотахъ.

*Металлъ кадмій* Cd сопутствуетъ обыкновенно цинку въ его рудахъ и добывается попутно съ этимъ металломъ изъ цинковой обманки; онъ представляетъ собою тяжелый металлъ (уд. вѣсъ 8,6), по внѣшнему виду напоминающій олово. Во всѣхъ своихъ соединеніяхъ кадмій проявляетъ большое сходство съ магніемъ и цинкомъ; особенно характернымъ для него соединеніемъ является сѣрнистое—$CdS$, выдѣляющееся при дѣйствіи сѣрнистаго водорода на растворы солей кадмія въ видѣ красиваго желтаго осадка, нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ.

## Ртуть.

Въ природѣ ртуть встрѣчается, хотя сравнительно рѣдко, въ самородномъ состояніи, вкрапленная въ видѣ мелкихъ

капелекъ въ нѣкоторыя горныя породы; промышленное же значеніе имѣетъ исключительно ея сѣрнистое соединеніе HgS, называемое *киноварью*, важнѣйшія мѣсторожденія которой находятся въ Испаніи, Америкѣ и Россіи (въ Екатеринославской губерніи и на Кавказѣ).

Для добыванія ртути руда ея обжигается въ особыхъ печахъ, при чемъ сѣра киновари сгораетъ въ сѣрнистый газъ, а ртуть обращается въ пары:

$$HgS + 2O = SO_2 + Hg.$$

Пропуская продукты разложенія киновари черезъ холодильники особаго устройства, собираютъ металлическую ртуть. Полученный при этомъ металлъ еще не чистъ и для освобожденія отъ постороннихъ примѣсей подвергается перегонкѣ.

Металлическая ртуть была извѣстна уже въ древности и долгое время считалась составной частью всѣхъ металловъ, что находитъ себѣ объясненіе въ способности ея къ образованію такъ называемыхъ амальгамъ. Впослѣдствіи она играла очень важную роль и была примѣнена, какъ извѣстно, Лавуазье въ его первыхъ опытахъ, связанныхъ съ вопросомъ объ окисленіи; въ настоящее время ртуть широко примѣняется въ лабораторной практикѣ для приготовленія такихъ важныхъ приборовъ, какъ барометры и термометры.

Ртуть представляетъ собою единственный жидкій при обыкновенной температурѣ металлъ; удѣльный вѣсъ ея 13,6 (при 0°). При $-39^0,4$ она затвердѣваетъ, напоминая въ этомъ видѣ серебро, при нагрѣваніи же до $358^0$ она кипитъ, при чемъ по плотности ея паровъ, равной 100, ея молекулярный вѣсъ равняется 200, т.-е. молекула ртути въ парахъ состоитъ изъ одного только атома Hg, вѣсъ котораго имѣетъ ту же величину.

На воздухѣ ртуть сохраняется, подобно благороднымъ металламъ, не окисляясь, и только при продолжительномъ нагрѣваніи до $300^0$ она покрывается постепенно краснымъ кристаллическимъ порошкомъ окиси ртути. Вода, бывшая долгое время въ соприкосновеніи со ртутью, пріобрѣтаетъ ядовитыя свойства.

Характерной особенностью ртути является ея способность къ образованію со всѣми металлами, за исключеніемъ желѣза, сплавовъ, которые называются *амальгамами*. Съ теоре-

тической точки зрѣнія, амальгамы представляютъ большой интересъ въ вопросѣ о природѣ сплавовъ вообще; практическое же примѣненіе находятъ себѣ амальгамы золота и серебра, образованіемъ которыхъ пользуются при извлеченіи этихъ металловъ изъ рудъ, амальгама олова—примѣняемая въ производствѣ зеркалъ, и, наконецъ, амальгама натрія, которая часто примѣняется въ химической лабораторіи, вмѣсто самого натрія, для разложенія воды и, вообще, какъ сильный возстановитель.

По своей окиси HgO и соотвѣтствующимъ ей соединеніямъ ртуть сходна съ соотвѣтственными элементами той же группы—цинкомъ и кадміемъ, но отличается, однако, отъ нихъ по своей способности къ образованію еще другого окисла, болѣе бѣднаго кислородомъ и называемаго закисью $Hg_2O$; закиси ртути соотвѣтствуетъ рядъ солей, въ которыхъ ртуть играетъ роль одновалентнаго металла.

*Окись ртути* HgO, какъ уже извѣстно, образуется изъ металлической ртути при осторожномъ нагрѣваніи ея долгое время при 300° на воздухѣ и представляетъ собою тяжелый кристаллическій порошокъ краснаго цвѣта. *Гидрата* этой окиси не существуетъ, и, если подѣйствовать щелочью на какую-нибудь соль окиси ртути, вмѣсто ожидаемаго при этомъ гидрата $Hg(OH)_2$ образуется сама окись, но только не краснаго, а желтаго цвѣта:

$$HgCl_2 + 2KOH = 2KCl + HgO + H_2O.$$

При достаточно сильномъ нагрѣваніи оба вида окиси ртути распадаются на металлъ и свободный кислородъ, по реакціи:

$$HgO = Hg + O.$$

*Соли окиси ртути*, въ которыхъ она является двухвалентнымъ металломъ, получаются прямымъ раствореніемъ металлической ртути въ избыткѣ соотвѣтственныхъ кислотъ; такъ, при раствореніи ртути въ крѣпкой азотной кислотѣ при нагрѣваніи образуется соль $Hg(NO_3)_2$, которая послѣ выпариванія кислоты получается въ видѣ безцвѣтныхъ кристалловъ. Точно такъ же образуется *сѣрнокислая соль* $HgSO_4$.

Важнѣйшей солью окиси ртути является *сулема*, или хлорная ртуть $HgCl$; она можетъ быть добыта раствореніемъ металлической ртути въ царской водкѣ, но на практикѣ готовится нагрѣваніемъ смѣси сѣрнокислой соли ртути съ поваренной солью:

$$HgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2.$$

Сулема представляетъ собою твердое кристаллическое тѣло бѣлаго цвѣта, трудно растворимое въ водѣ холодной, но хорошо растворяющееся въ водѣ горячей и виниомъ спиртѣ.

Сулема есть ядъ и даже въ малыхъ дозахъ дѣйствуетъ смертельно; примѣняется она, главнымъ образомъ, какъ дезинфекціонное средство въ медицинѣ (растворъ 0,1% въ водѣ) и для предохраненія дерева отъ гніенія.

Соединенія окиси ртути подъ вліяніемъ возстановителей легко переходятъ въ соединенія закиси, а иногда даже въ металлическую ртуть.

*Сѣрнистое соединеніе*, соотвѣтствующее окиси ртути, имѣетъ составъ $HgS$ и представляетъ собою важнѣйшее природное соединеніе этого металла (киноварь). Его можно приготовить и искусственно дѣйствіемъ сѣрнистаго водорода на растворы солей окиси ртути, при чемъ оно получается въ видѣ чернаго аморфнаго порошка, нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ. При возгонкѣ черная сѣрнистая ртуть переходитъ въ красное кристаллическое видоизмѣненіе ея, т.-е. въ киноварь. Чистая киноварь, помимо добыванія изъ нея ртути, находитъ примѣненіе, какъ краска.

*Закись ртути* $Hg_2O$ прямымъ соединеніемъ ртути съ кислородомъ не образуется и можетъ быть получена, подобно окиси, дѣйствіемъ какой-нибудь щелочи на растворы солей закиси ртути; такъ, напримѣръ:

$$2HgNO_3 + 2KOH = 2KNO_3 + Hg_2O + H_2O.$$

Закись ртути представляетъ собою черное, нерастворимое въ водѣ тѣло; подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта она быстро разлагается, превращаясь въ окись и выдѣляя металлическую ртуть:

$$Hg_2O = HgO + Hg.$$

***Соли закиси ртути***, въ которыхъ она является уже одновалентнымъ металломъ, образуются при раствореніи металлической ртути въ избыткѣ слабыхъ кислотъ, а также при возстановленіи солей окиси ртути. ***Азотнокислая и сѣрнокислая соли*** закиси ртути имѣютъ составъ $HgNO_3$ и $Hg_2SO_4$

Хлористое соединеніе закиси ртути $HgCl$, извѣстное подъ названіемъ ***каломели***, можетъ быть получено сухимъ путемъ, посредствомъ нагрѣванія смѣси сулемы съ металлической ртутью:

$$HgCl_2 + Hg = 2HgCl.$$

Образующаяся при этомъ каломель получается въ видѣ кристаллической массы бѣлаго цвѣта; въ водѣ она совершенно не растворима и находитъ уже издавна примѣненіе въ медицинѣ. Подъ вліяніемъ свѣта, подобно самой закиси ртути, она разлагается и, выдѣляя металлическую ртуть, превращается при этомъ въ сулему; подъ вліяніемъ окислителей и, особенно, свободнаго „хлора“ каломель еще легче превращается въ то же соединеніе.

Оба ряда солей ртути обладаютъ интересной способностью къ образованію такъ называемыхъ *комплексныхъ* (смѣшанныхъ) соединеній съ амміакомъ; такъ, напримѣръ, если дѣйствовать на соли закиси ртути газообразнымъ амміакомъ, онѣ окрашиваются въ черный цвѣтъ, вслѣдствіе образованія особыхъ соединеній, которыя можно разсматривать, какъ соли аммонія, въ которыхъ одинъ или два атома водорода замѣщены одновалентной ртутью. Въ случаѣ каломели, напримѣръ, эти соединенія имѣютъ составъ $NH_3HgCl$ и $NH_2Hg_2Cl$. Этой реакціей пользуются, между прочимъ, въ аналитической химіи для обнаруженія свободнаго амміака; съ этой цѣлью берутъ пропускную бумажку, смоченную растворомъ азотнокислой соли закиси ртути, которая въ присутствіи амміака должна почернѣть.

Интересной способностью всѣхъ солей ртути является еще способность ихъ при раствореніи въ водѣ отчасти разлагаться и переходить при этомъ въ нерастворимыя въ водѣ основныя соли; такъ, напримѣръ, азотнокислая соль окиси ртути $Hg(NO_3)_2$ переходитъ при раствореніи въ водѣ отчасти въ соль $Hg(NO_3)_2 . 2HgO . H_2O$, сѣрнокислая соль $HgSO_4$ въ $HgSO_4 . 2HgO . 2H_2O$.

## ГРУППА МѢДИ.

Мѣдь . . . . . . . Cu = 63,6
Серебро . . . . . Ag = 107,93
Золото . . . . . . Au = 197,2.

Металлы группы мѣди находятся въ I группѣ періодической системы элементовъ въ нечетныхъ рядахъ, имѣя къ легкимъ, щелочнымъ металламъ такоеже отношеніе, какъ цинкъ, кадмій и ртуть во II группѣ къ щелочно-земельнымъ металламъ. Однако, здѣсь, въ I группѣ, различіе между легкими и тяжелыми металлами сказывается еще

глубже, что находится въ прямой зависимости отъ исключительнаго положенія мѣди, серебра и золота въ срединѣ большихъ періодовъ, при чемъ вмѣстѣ съ элементами VIII группы они служатъ связью между четными и нечетными рядами. Сходство металловъ группы мѣди со щелочными металлами усматривается, конечно, только въ тѣхъ соединеніяхъ, гдѣ они одновалентны. Но въ то время, какъ щелочные металлы являются наиболѣе характерными представителями элементовъ основной химической природы, въ металлахъ группы мѣди свойства эти проявляются крайне слабо и почти совершенно пропадаютъ у серебра и золота, которыя, будучи благородными металлами, обладаютъ вообще мало развитой способностью къ химическому взаимодѣйствію.

## Мѣдь.

Мѣдь принадлежитъ къ числу элементовъ, весьма распространенныхъ въ природѣ; въ самородномъ состояніи она встрѣчается въ большихъ массахъ въ Сѣверной Америкѣ (около Верхняго озера), въ Китаѣ, Японіи, Швеціи и Сибири. Важнѣйшими рудами ея являются: *красная мѣдная руда*, состоящая изъ закиси мѣди $Cu_2O$, *черная руда*, или окись мѣди $CuO$, и *малахитъ* $CuCO_3 . Cu(OH)_2$ и *мѣдная лазурь* $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$, представляющіе собою основныя углемѣдныя соли; наконецъ, въ видѣ сѣрнистаго соединенія, вмѣстѣ съ сѣрнистымъ желѣзомъ, мѣдь входитъ въ составъ такъ называемыхъ мѣдныхъ колчедановъ—$CuFeS_2$.

*Добываніе мѣди* изъ ея углекислыхъ природныхъ соединеній (малахита и лазури) производится простымъ прокаливаніемъ ихъ съ углемъ въ особыхъ шахтенныхъ печахъ, при чемъ довольно легко возстановляется металлическая мѣдь, удерживая однако еще замѣтныя количества сѣры, желѣза и нѣкоторыхъ другихъ металловъ; для полнаго очищенія отъ постороннихъ примѣсей мѣдь плавится снова въ особыхъ пламенныхъ печахъ и подвергается окислительному дѣйствію воздуха, при чемъ сѣра выгораетъ, а желѣзо въ видѣ окисловъ переходитъ въ шлакъ. Много труднѣе производится добываніе мѣди изъ ея сѣрнистыхъ рудъ, причемъ приходится много разъ обжигать руду и затѣмъ сплавлять ее съ нѣкоторыми минеральными примѣсями (плавнями) и углемъ, получая все болѣе и болѣе богатый мѣдь продуктъ.

Для полученія химически-чистой мѣди пользуются обыкновенно электрическимъ разложеніемъ раствора ея сѣрнокислой соли, или такъ называемаго мѣднаго купороса, по реакціи:

$$CuSO_4 = \overset{-}{Cu} + \overset{+}{SO_4}.$$

*Металлическая мѣдь* имѣетъ характерный красный цвѣтъ, довольно мягка и легко поддается механической обработкѣ; удѣльный вѣсъ ея 8,9, температура плавленія 1084°. При сильномъ накаливаніи она обращается въ пары, которые придаютъ пламени красивый зеленый цвѣтъ. При храненіи въ сухомъ воздухѣ мѣдь очень постоянный металлъ; въ присутствіи же влажности она довольно быстро покрывается темнымъ налетомъ окисловъ или слоемъ основной углемѣдной соли зеленаго цвѣта, образующейся отъ соединенія окиси мѣди съ влажностью и углекислымъ газомъ воздуха. При накаливаніи на воздухѣ или въ кислородѣ мѣдь соединяется съ этимъ газомъ въ окись CuO черного цвѣта.

Мѣдь широко примѣняется для разнообразныхъ цѣлей какъ въ чистомъ состояніи (электрическіе провода, мѣдная посуда, обшивка морскихъ судовъ), такъ и въ видѣ разнообразныхъ сплавовъ, изъ которыхъ наибольшее значеніе имѣютъ: *бронза* — сплавъ мѣди съ 15—25% олова, *латунь* — сплавъ ея съ 30—35% цинка, *мельхіоръ*, или новое серебро — сплавъ мѣди и никкеля.

Мѣдь образуетъ химическія соединенія двухъ типовъ: $CuX_2$ и CuX, гдѣ X — одновалентный элементъ; наиболѣе постоянными и характерными соединеніями ея являются соединенія, соотвѣтствующія окиси мѣди CuO, въ которыхъ она представляетъ собою двухвалентный металлъ. Соединенія же мѣди, какъ одновалентнаго металла первой группы, каковымъ она является въ закиси ея $Cu_2O$ и соотвѣтственныхъ соединеніяхъ, очень немногочисленны и мало постоянны.

## Соединенія окиси мѣди.

CuO . . . $Cu(OH)_2$ . . . $CuCl_2$ . . . $CuSO_4$.

*Окись мѣди* CuO получается, какъ уже было замѣчено выше, накаливаніемъ металлической мѣди на воздухѣ до температуры краснаго каленія; она представляетъ собою твердое тѣло чернаго цвѣта, способное при накаливаніи съ другими тѣлами легко отдавать свой кислородъ, на чемъ и

основано ея примѣненіе въ химическихъ лабораторіяхъ для сожженія органическихъ соединеній при анализѣ.

*Гидратъ окиси мѣди* $Cu(OH)_2$ получается, подобно всѣмъ тяжелымъ металламъ, дѣйствіемъ какой-нибудь щелочи на соль окиси мѣди; напримѣръ:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2.$$

Онъ выдѣляется изъ раствора въ видѣ голубоватаго осадка, который съ теченіемъ времени (при нагрѣваніи—быстро) бурѣетъ и превращается въ окись $CuO$. Основныя свойства въ гидратѣ окиси мѣди проявляются много слабѣе, чѣмъ для всѣхъ другихъ двухвалентныхъ металловъ; въ связи съ этимъ находится способность солей мѣди слабыхъ кислотъ (напримѣръ, угольной) легко разлагаться подъ дѣйствіемъ воды, съ образованіемъ основныхъ солей.

Гидратъ окиси мѣди въ щелочахъ нерастворимъ, но довольно легко растворяется въ амміакѣ.

*Соли окиси мѣди* получаются прямо раствореніемъ самаго металла или окиси его въ кислотахъ. Нужно однако замѣтить, что разведенныя кислоты, особенно безъ достаточнаго доступа кислорода воздуха, на мѣдь почти совершенно не дѣйствуютъ, и только крѣпкая азотная и сѣрная кислоты могутъ растворять металлическую мѣдь; но выдѣленія водорода при этомъ не происходитъ, такъ какъ сами кислоты подъ дѣйствіемъ мѣди возстанавливаются первая—въ окислы азота, а вторая—въ сѣрнистый газъ.

Одной изъ важнѣйшихъ солей окиси мѣди является *мѣдный купоросъ*, который образуетъ большіе кристаллы синяго цвѣта состава $CuSO_4 . 5H_2O$; соль эта при накаливаніи до $100^0$ теряетъ 4 молекулы воды, прочно удерживая послѣднюю молекулу, которая выдѣляется только при нагрѣваніи до $200^0$. Въ безводномъ состояніи сѣрнокислая мѣдь представляетъ бѣлый порошокъ, который жадно поглощаетъ воду, пріобрѣтая опять синій цвѣтъ. Мѣдный купоросъ хорошо растворимъ въ водѣ и изъ раствора можетъ выдѣляться не только въ видѣ кристалловъ $CuSO_4 . 5H_2O$, а также и въ видѣ $CuSO_4 . 7H_2O$, для чего въ растворѣ необходимо только присутствіе какой-нибудь другой соли, которая обладаетъ подобнымъ же составомъ и формой кристалловъ, напримѣръ, $ZnSO_4 . 7H_2O$ или $FeSO_4 . 7H_2O$. Мѣдный купоросъ находитъ себѣ довольно разнообразныя примѣненія для приготовленія синихъ и зеленыхъ красокъ, въ гальванопластикѣ,

гальваническихъ элементахъ, для консервированія дерева и отчасти въ медицинѣ.

Мѣдный купоросъ въ безводномъ состояніи обладаетъ очень интересной способностью соединяться съ 5-ю молекулами амміака въ соединеніе $CuSO_4 . 5NH_3$, совершенно аналогичное обыкновенному соединенію съ кристаллизаціонной водой; во влажномъ воздухѣ въ этомъ соединеніи молекулы амміака постепенно замѣщаются водой, и она превращается въ кристаллы обыкновеннаго купороса.

*Азотнокислая соль* $Cu(NO_3)_2$ получается легко прямымъ раствореніемъ мѣди въ азотной кислотѣ; она легко растворима въ водѣ и выдѣляется изъ раствора въ видѣ синихъ кристалловъ состава $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ или $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$.

*Углекислая соль* $CuCO_3$ въ самостоятельномъ видѣ не существуетъ, и если растворъ какой-нибудь соли мѣди насыщать содой, то образуется объемистый осадокъ основной соли $CuCO_3Cu(OH)_2$ того же химическаго состава, какъ природная руда—малахитъ. Тотъ же составъ имѣетъ и ржавчина зеленаго цвѣта, которою покрываются при храненіи въ сыромъ мѣстѣ мѣдные предметы.

*Хлорная мѣдь* $CuCl_2$ проще всего получается раствореніемъ окиси мѣди или гидрата ея въ соляной кислотѣ и представляетъ собою желтовато-бурый порошокъ, который съ водой соединяется въ кристаллы $CuCl_2 . 2H_2O$ зеленаго цвѣта.

*Сѣрнистая мѣдь* состава $CuS$ образуется подъ дѣйствіемъ сѣрнистаго водорода на растворы солей окиси мѣди въ видѣ буро-чернаго осадка, не растворимаго въ водѣ и кислотахъ.

Всѣ соли окиси мѣди для высшихъ организмовъ довольно сильно ядовиты.

## Соединенія закиси мѣди.

$Cu_2O$ . . . $Cu(OH)$ . . . $CuCl$.

При окисленіи мѣди посредствомъ накаливанія на воздухѣ, сначала образуется закись ея краснаго цвѣта $Cu_2O$, но она быстро затѣмъ окисляется дальше въ окись чернаго цвѣта $CuO$; если же растворить этотъ поверхностный слой окиси мѣди, то подъ ней всегда находится тонкій красноватый слой закиси. Въ большихъ количествахъ закись мѣди находится въ красной рудѣ этого металла, а искусственно лучше всего можетъ быть приготовлена возстановленіемъ

гидрата окиси мѣди, находящагося въ щелочномъ растворѣ, нагрѣваніемъ его съ такъ называемымъ виноградньмъ сахаромъ.

*Закись мѣди* представляетъ собой красный порошокъ, окисляющійся на воздухѣ въ окись, при чемъ, поглощая углекислый газъ изъ воздуха, она переходитъ постепенно въ основную углекислую соль указаннаго уже выше состава.

*Гидратъ закиси мѣди* Cu(OH) выдѣляется при дѣйствіи щелочи на хлористую мѣдь CuCl въ видѣ порошка кирпично-краснаго цвѣта, который на воздухѣ тоже легко окисляется въ гидратъ окиси мѣди.

При раствореніи закиси мѣди или гидрата ея въ кислотахъ соотвѣтственныхъ *закисныхъ солей* одновалентной мѣди не образуется, а вмѣсто нихъ получаются отчасти окисныя соли двухвалентной мѣди и отчасти выдѣляется темный порошокъ металлической мѣди; такъ, напримѣръ, закись мѣди съ сѣрной кислотой даетъ такую реакцію:

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O + Cu.$$

Однимъ изъ важнѣйшихъ соединеній закиси мѣди является ея *хлористая соль* CuCl, которая получается возстановленіемъ воднаго раствора хлорной мѣди $CuCl_2$ металлической мѣдью или другими возстановителями; она имѣетъ видъ бѣлой, трудно растворимой въ водѣ соли, которая на воздухѣ легко переходитъ въ основную соль—CuCl(OH).

Всѣ соли закиси мѣди, будучи довольно постоянными тѣлами въ твердомъ, сухомъ видѣ, быстро разлагаются при раствореніи въ водѣ, переходя въ соотвѣтственныя соли окиси.

## Серебро.

Серебро, какъ благородный металлъ, нерѣдко встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи; изъ рудъ же его наибольшее значеніе имѣетъ его сѣрнистое соединеніе $Ag_2S$ встрѣчающееся чаще всего въ смѣси съ сѣрнистыми же рудами свинца, мѣди и другихъ металловъ.

Большая часть серебра добывается попутно съ металломъ свинцомъ изъ такъ называемаго свинцоваго блеска PbS, имѣющаго почти всегда небольшую примѣсь серебра; при обжиганіи и дальнѣйшей обработкѣ этой руды, оба эти металла возстановляются, при чемъ получается сплавъ металлическаго свинца съ очень малымъ количествомъ серебра.

Чтобы отдѣлить это послѣднее въ свободномъ состояніи примѣняютъ такіе способы. Если содержаніе серебра въ свинцѣ большое, смѣсь этихъ металловъ подвергаютъ въ особыхъ печахъ окислительному дѣйствію воздуха; при этомъ свинецъ превращается въ глеть PbO, а серебро остается въ чистомъ металлическомъ видѣ. При маломъ содержаніи серебра свинецъ расплавляютъ и прибавляютъ къ нему металлическаго цинка; оба эти металла въ жидкомъ состояніи почти не смѣшиваются между собой, но, такъ какъ серебро растворимо въ расплавленномъ цинкѣ значительно больше, чѣмъ въ свинцѣ, оно собирается постепенно все въ болѣе легкомъ слоѣ перваго металла и вмѣстѣ съ нимъ отдѣляется отъ свинца. Обрабатывая затѣмъ сплавъ цинка съ серебромъ слабыми кислотами, можно растворить первый металлъ и получить серебро въ чистомъ видѣ.

Серебро представляетъ собою бѣлый, съ сильнымъ блескомъ, металлъ, уд. вѣса 10,5 и плавящійся при 1040°. Подъ вліяніемъ влажнаго воздуха и кислорода оно совершенно не измѣняется, но зато довольно легко соединяется съ сѣрой, покрываясь темнымъ налетомъ, а также съ галоидами. Серебро хорошо растворимо въ крѣпкой сѣрной и разведенной азотной кислотахъ, но не растворяется въ соляной кислотѣ, такъ какъ при соприкосновеніи съ ней покрывается съ поверхности нерастворимымъ въ водѣ и кислотахъ слоемъ хлористаго серебра.

Чистое металлическое серебро слишкомъ мягко, и потому для приготовленія монетъ и различныхъ серебряныхъ издѣлій пользуются обыкновенно сплавомъ, содержащимъ около 10% мѣди и 90% серебра.

Въ отношеніи химической природы у серебра, по сравненію съ остальными элементами группы мѣди, проявляются въ наибольшей степени свойства, характерныя для первой группы періодической системы; во всѣхъ соединеніяхъ серебро одновалентно, окись его $Ag_2O$ обладаетъ основными свойствами, обнаруживающимися даже прямо по дѣйствію на лакмусъ.

*Окись серебра* $Ag_2O$ образуется изъ солей этого металла, подъ дѣйствіемъ растворимыхъ щелочей, подобно тому, какъ мы видѣли это ранѣе для ртути:

$$2AgNO_3 + 2KOH = 2KNO_3 + Ag_2O + H_2O;$$

она имѣетъ видъ бураго порошка, отчасти растворимаго въ

водѣ, которая пріобрѣтаетъ при этомъ ясно щелочныя свойства. Въ кислотахъ окись серебра легко растворяется, образуя соотвѣтственныя соли. Въ присутствіи воды она даетъ реакціи такія же, какія долженъ бы дать ея гидратъ $AgOH$, который однако не существуетъ.

Изъ *солей серебра* наибольшее значеніе имѣетъ *азотнокислая*, $AgNO_3$, получающаяся прямымъ раствореніемъ серебра въ азотной кислотѣ; соль эта хорошо растворима въ водѣ и изъ раствора выдѣляется въ видѣ прозрачныхъ безводныхъ кристалловъ. Въ чистомъ состояніи азотнокислое серебро довольно постоянно, но при соприкосновеніи съ органическими веществами оно легко разлагается съ возстановленіемъ свободнаго металла, чѣмъ и нужно объяснить образованіе подъ дѣйствіемъ азотнокислаго серебра на кожѣ рукъ, тканяхъ и бумагѣ темныхъ пятенъ. Соль эта подъ названіемъ *ляписа* находитъ примѣненіе въ медицинѣ.

Если подѣйствовать на растворъ азотнокислаго серебра какой-нибудь галоидоводородной кислотой или галоидной солью, тотчасъ же образуется нерастворимый въ водѣ и кислотахъ осадокъ галоидныхъ солей серебра — $AgCl$, $AgBr$ или $AgJ$, напримѣръ:

$$AgNO_3 + KBr = AgBr + KNO_3.$$

*Хлористое серебро* $AgCl$ представляетъ собою нерастворимое въ водѣ твердое тѣло бѣлаго цвѣта и встрѣчается иногда въ природѣ въ видѣ такъ называемаго рогового серебра. Подъ вліяніемъ свѣта оно темнѣетъ.

*Бромистое и іодистое серебро* отличаются отъ хлористаго только по внѣшнему виду, такъ какъ первое изъ нихъ имѣетъ желтовато-бѣлый цвѣтъ, а второе—совсѣмъ желтый.

Бромистое серебро имѣетъ большое практическое значеніе и употребляется въ большихъ количествахъ для приготовленія *фотографическихъ пластинокъ*. Свѣточувствительный слой на этихъ пластинкахъ состоитъ изъ желатина, содержащаго въ себѣ бромистое серебро въ мельчайшемъ раздробленномъ состояніи. Если подвергнуть такую пластинку дѣйствію свѣта въ фотографической камерѣ, то по внѣшнему виду въ ней незамѣтно никакой перемѣны; но достаточно обработать ее растворомъ какого-нибудь возстанавливающаго вещества (напримѣръ, щавелево-кислаго желѣза)—во всѣхъ мѣстахъ, которыя подвергались освѣщенію, происходитъ распаденіе бромистаго серебра на бромъ и металлъ,

при чемъ послѣдній выдѣляется въ видѣ черного порошка, и изъ частицъ его образуется изображеніе снятаго предмета, но только съ обратнымъ расположеніемъ свѣта и тѣни, т.-е. такъ называемый негативъ. Чтобы получить это изображеніе въ постоянномъ и неизмѣняемомъ видѣ, негативъ обрабатываютъ затѣмъ растворомъ сѣрноватисто-натріевой соли $Na_2S_2O_3$; при этомъ все неразложенное еще бромистое серебро растворяется, и на пластинкѣ остается изображеніе, состоящее уже только изъ металлическаго, неизмѣняющагося отъ времени, серебра.

То же бромистое, а иногда и хлористое серебро входитъ въ составъ свѣточувствительнаго слоя, имѣющагося на бумагѣ для печатанія фотографическихъ снимковъ съ полученнаго негатива.

Подъ вліяніемъ сѣрнистаго водорода, не только изъ солей серебра, но и прямо изъ самаго металла образуется легко его *сѣрнистое соединеніе* $Ag_2S$ въ видѣ черно-бураго твердаго тѣла, нерастворимаго въ водѣ; природное соединеніе этого вида, какъ уже было указано выше, является важнѣйшей серебряной рудой.

Изъ соединеній серебра представляетъ еще интересъ — *ціанистое* $AgCN$, образующееся изъ раствора азотнокислаго серебра подъ дѣйствіемъ ціанистаго калія, въ видѣ бѣлаго осадка, напоминающаго хлористое соединеніе; если взять при этомъ избытокъ ціанистаго калія, то образовавшееся ціанистое серебро переходитъ въ растворъ, соединяясь съ нимъ въ соль $KAg(CN)_2$, которая находитъ себѣ важное техническое примѣненіе при гальваническомъ серебреніи.

## Золото.

Встрѣчаясь въ природѣ почти исключительно въ металлическомъ состояніи, золото является, несомнѣнно, однимъ изъ древнѣйшихъ, извѣстныхъ человѣку, металловъ. Коренныя мѣсторожденія этого металла находятся обыкновенно въ кварцевыхъ горныхъ породахъ, въ которыхъ золото вкраплено въ видѣ тонкихъ прожилокъ или листочковъ; однако, больше всего золото добывается изъ такъ называемыхъ розсыпей, состоящихъ изъ массы кварцеваго песка, представляющаго продуктъ вывѣтриванія и разрушенія водой золотоносныхъ горныхъ породъ. Хотя и рѣдко, золото встрѣчается въ видѣ самородковъ, достигающихъ иногда значительныхъ

размѣровъ; такъ, напримѣръ, на Уралѣ былъ однажды найденъ самородокъ вѣсомъ около 2 пудовъ чистаго золота (хранится въ музеѣ Горнаго Института).

Для добыванія золота чаще всего пользуются чисто механическимъ способомъ, промывая золотоносный песокъ проточной водой; при этомъ болѣе легкія частицы песка уносятся водой, а крупинки золота остаются. Для рудъ, бѣдныхъ золотомъ, нерѣдко примѣняютъ химическіе способы; съ этой цѣлью обрабатываютъ золотоносный песокъ ртутью, при чемъ золото соединяется съ нею въ амальгаму, легко отдѣляющуюся отъ песка и выдѣляющую чистый металлъ при простомъ нагрѣваніи, или же обрабатываютъ золотую руду воднымъ растворомъ ціанистаго калія, при чемъ золото превращается въ растворимое въ водѣ соединеніе $AuCN.KCN$, изъ котораго оно извлекается химическимъ способомъ.

Золото представляетъ собою красивый металлъ желтаго цвѣта съ сильнымъ блескомъ; удѣльный вѣсъ его 19,3, температура плавленія 1064°. Золото является важнѣйшимъ представителемъ *благородныхъ металловъ* и отличается большимъ постоянствомъ на воздухѣ при какихъ угодно температурахъ, а также въ отношеніи дѣйствія на него различныхъ химическихъ веществъ. Крѣпкія соляная, азотная и сѣрная кислоты въ отдѣльности на золото совершенно не дѣйствуютъ, и оно растворяется только въ царской водкѣ (смѣсь азотной и соляной кислотъ), превращаясь въ хлорное золото $AuCl_3$.

Благодаря своему красивому виду и значительному постоянству, золото издавна находитъ себѣ примѣненіе въ предметахъ украшенія, и съ этой цѣлью человѣкъ пользовался имъ въ самую раннюю эпоху своего существованія, когда онъ совершенно еще не зналъ другихъ металловъ и всѣ предметы своего обихода дѣлалъ изъ камня. Кромѣ того, золото является важнѣйшимъ металломъ для приготовленія монетъ, при чемъ берется обыкновенно не чистый металлъ, а сплавъ, содержащій около 90% золота.

По своей химической природѣ и формѣ соединеній золото, какъ элементъ съ наибольшимъ атомнымъ вѣсомъ (197), почти совершенно не подходитъ къ остальнымъ элементамъ первой группы и образуетъ два ряда соединеній—какъ элементъ одновалентный и трехвалентный.

Важнѣйшимъ соединеніемъ этого металла является *хлорное золото* $AuCl_3$, получающееся при раствореніи золота въ

царской водкѣ, а также путемъ прямого соединенія золота съ газообразнымъ хлоромъ. Оно представляетъ собою твердое, кристаллическое тѣло краснобураго цвѣта, хорошо растворимое въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ. При нагрѣваніи до 185 хлорное золото разлагается и переходитъ въ довольно непостоянное хлористое соединеніе одновалентнаго золота AuCl.

Если дѣйствовать на растворъ хлорнаго золота хлористымъ оловомъ, происходитъ возстановленіе его въ видѣ пурпурно-краснаго осадка, который состоитъ изъ мельчайшихъ частичекъ металлическаго золота и носитъ названіе *кассіева пурпура.*

*Кислородное соединеніе,* соотвѣтствующее трехвалентному золоту, имѣетъ составъ $Au_2O_3$ и называется окисью золота; соотвѣтствующій ей гидратъ $Au(OH)_3$ называется золотой кислотой, потому что, растворяясь въ щелочахъ, образуетъ съ ними соли, называемыя *ауратами,* напримѣръ, $Au(OK)_3$. Кислородное соединеніе одновалентнаго золота $Au_2O$ образуется прямо изъ хлористаго золота AuCl подъ дѣйствіемъ щелочи. Оба окисла золота—тѣла непрочныя и при достаточномъ накаливаніи теряютъ кислородъ, переходя въ чистый металлъ.

Металлическое золото въ видѣ порошка обладаетъ способностью прямо растворяться въ водномъ растворѣ ціанистаго калія, при чемъ образуется двойная ціанистая соль AuCN . KCN, чѣмъ и пользуются для извлеченія золота изъ его рудъ, а также въ гальваническомъ золоченіи.

## Хромъ (Cr = 52).

Хромъ находится въ VI группѣ періодической системы элементовъ и является представителемъ ряда металловъ, расположенныхъ въ четныхъ рядахъ этой группы. Различіе въ природѣ элементовъ четныхъ и нечетныхъ рядовъ проявляется въ этой группѣ очень отчетливо, и въ то время, какъ сѣра, важнѣйшій представитель элементовъ нечетныхъ рядовъ VI группы, представляетъ собою характерный металлоидъ, обладающій во всѣхъ своихъ соединеніяхъ кислотными свойствами, хромъ представляетъ собою металлъ. Но въ своихъ химическихъ соединеніяхъ онъ проявляетъ двоякую химическую природу; въ высшемъ окислѣ его $CrO_3$, аналогичномъ сѣрному ангидриду $SO_3$, проявляются свойства кислотныя, и соотвѣтственно ему извѣстенъ рядъ хро-

мово-кислыхъ солей, въ которыхъ хромъ является металлоидомъ; въ другомъ же окислѣ его, болѣе бѣдномъ по содержанію кислорода и имѣющемъ составъ $Cr_2O_3$, а также въ соотвѣтствующихъ соляхъ хромъ является трехвалентнымъ металломъ. Нужно, однако, замѣтить, что основныя свойства въ этомъ низшемъ окислѣ проявляются слабо, и для него наиболѣе характерны промежуточныя химическія свойства, въ чемъ хромъ проявляетъ сходство съ алюминіемъ.

*Въ природѣ* хромъ находится преимущественно въ видѣ такъ называемаго *хромистаго желѣзняка* состава $Cr_2O_3.FeO$, весьма распространеннаго у насъ на Уралѣ, и сравнительно рѣдко еще въ *красной свинцовой рудѣ*, которая представляетъ собою хромово-свинцовую соль $PbCrO_4$.

*Металлическій хромъ* долгое время получался въ видѣ нечистаго, содержащаго углеродъ, продукта и только въ послѣднее время былъ полученъ въ совершенно чистомъ состояніи, благодаря примѣненію описаннаго выше (алюминій) способа Гольдшмита, основаннаго на возстановленіи окиси хрома посредствомъ металлическаго алюминія.

Хромъ представляетъ собою блестящій бѣлый металлъ, очень твердый, уд. вѣса 6,8 и плавящійся около 3000°. На воздухѣ онъ почти совершенно не измѣняется и даже при накаливаніи только слегка покрывается тонкимъ налетомъ окиси радужныхъ цвѣтовъ. Слабая соляная и сѣрная кислоты растворяютъ хромъ съ выдѣленіемъ водорода; въ азотной же кислотѣ онъ нерастворимъ и подъ вліяніемъ ея дѣлается, какъ говорятъ, пассивнымъ, т.-е. теряетъ способность растворяться даже и въ первыхъ двухъ кислотахъ; полежавши нѣкоторое время на воздухѣ, «пассивный» хромъ снова пріобрѣтаетъ способность растворяться въ соляной и сѣрной кислотахъ.

Металлическій хромъ примѣняется, какъ примѣсь, для приготовленія нѣкоторыхъ спеціальныхъ сортовъ стали, отличающихся большой твердостью.

Какъ уже было замѣчено выше, хромъ имѣетъ два кислородныхъ соединенія: *хромовый ангидридъ* — $CrO_3$ и *окись хрома* — $Cr_2O_3$; вслѣдствіе этого всѣ соединенія хрома дѣлятся на два ряда, при чемъ первому изъ окисловъ соотвѣтствуютъ различныя *соли хромовой кислоты*, а второму — *соли окиси хрома* различныхъ кислотъ.

Важнѣйшимъ химическимъ соединеніемъ хрома, которое прежде всего добывается изъ его природной руды и вмѣстѣ

съ тѣмъ служитъ исходнымъ матеріаломъ для приготовленія всѣхъ другихъ хромовыхъ соединеній, является *двухромовокаліевая соль* $K_2Cr_2O_7$. Соль эта готовится въ большихъ количествахъ изъ хромистаго желѣзняка; съ этой цѣлью руду эту измалываютъ въ порошокъ, смѣшиваютъ съ поташомъ ($K_2CO_3$) и известью и накаливаютъ въ особыхъ печахъ при доступѣ воздуха, при чемъ желѣзо окисляется въ окись $Fe_2O_3$, а хромъ—въ ангидридъ $CrO_3$, который вытѣсняетъ изъ поташа угольную кислоту и образуетъ хромовокислую соль калія — $K_2CrO_4$. Извлекая эту соль изъ сплавленной массы водой, къ раствору прибавляютъ сѣрной кислоты и выпариваютъ его; при этомъ выдѣляются кристаллы краснаго цвѣта двухромовокаліевой соли $K_2Cr_2O_7$. Обладая большимъ запасомъ кислорода, соль эта находитъ себѣ примѣненіе въ техникѣ и лабораторіи, какъ хорошій окислитель.

Двухромовокаліевая соль хорошо растворима въ водѣ и, подобно хромовокислымъ соединеніямъ, ядовита.

Если къ насыщенному раствору двухромовокаліевой соли прибавить крѣпкой сѣрной кислоты, то, вмѣсто ожидаемой хромовой кислоты, послѣ охлажденія, изъ раствора выдѣляются темно-красные игольчатые кристаллики *хромоваго ангидрида* $CrO_3$, аналогичнаго по своему составу сѣрному ангидриду $SO_3$, согласно уравненію:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + 2CrO_3.$$

Хотя хромовый ангидридъ и растворимъ въ водѣ, самой *кислоты хромовой*, которая, по аналогіи съ сѣрной, должна бы имѣть составъ $H_2CrO_4$, не существуетъ, и она извѣстна только по своимъ солямъ.

Разсматривая двухромовокаліевую соль, по сравненію съ теоретической формулой хромовой кислоты $H_2CrO_4$, не трудно видѣть, что соотвѣтствующая ей кислота $H_2Cr_2O_7$ тѣсно связана съ этой первой и представляетъ собою, такъ сказать, *пирохромовую кислоту*, образованіе которой можно себѣ представить, выдѣляя изъ двухъ молекулъ обыкновенной хромовой кислоты одну молекулу воды:

$$2H_2CrO_4 - H_2O = H_2Cr_2O_7;$$

при этомъ двухромовокаліевой соли и соотвѣтствующей ей кислотѣ удобнѣе придать формулы такого вида:

$$K_2CrO_4 . CrO_3 \text{ и } H_2CrO_4 . CrO_3.$$

*Хромовый ангидридъ* въ свободномъ состоянiи представляетъ собою очень сильный окислитель, такъ какъ можетъ разлагаться на окись хрома и свободный кислородъ:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O,$$

и потому онъ сильно окисляетъ всѣ органическiя вещества; при нагрѣванiи съ крѣпкой сѣрной кислотой онъ тоже выдѣляетъ свободный кислородъ и превращается въ сѣрнокислую соль хрома, по реакцiи:

$$2CrO_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3O + 3H_2O.$$

*Всѣ хромовокислыя соли* имѣютъ красивый желтый цвѣтъ; изъ нихъ *соль калiя*—$K_2CrO_4$ хорошо растворима въ водѣ, а *соли барiя*—$BaCrO_4$ и *свинца*—$PbCrO_4$ въ водѣ нерастворимы, въ чемъ совершенно сходны съ сѣрнокислыми солями тѣхъ же металловъ. Для приготовленiя этихъ солей пользуются обыкновенно двухромовокалiевой солью; если насыщать ее растворомъ ѣдкаго кали, то она мѣняетъ свой красный цвѣтъ въ желтый, и въ растворѣ образуется хромовокалiевая соль, по реакцiи:

$$K_2CrO_4 . CrO_3 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O;$$

если же смѣшать растворъ двухромовокалiевой или хромовокалiевой соли съ растворимыми солями барiя или свинца, то образуются хромовокислыя соли этихъ металловъ въ видѣ желтаго, нерастворимаго въ водѣ, осадка, напримѣръ:

$$K_2CrO_4 + BaCl_2 = 2KCl + BaCrO_4.$$

Подобно хромовому ангидриду двухромовокислое кали, а также и всѣ соли хромовой кислоты способны при соотвѣтствующихъ условiяхъ выдѣлять свободный кислородъ; сами же они при этомъ возстановляются въ *соединенiя*, которыя соотвѣтствуютъ уже *окиси хрома* $Cr_2O_3$, важнѣйшими представителями которыхъ являются сѣрнокислая соль хрома и хромовые квасцы.

Замѣтимъ, что эти реакцiи возстановленiя хромовокислыхъ соединенiй въ соединенiя окиси хрома сопровождаются всегда рѣзкимъ измѣненiемъ соотвѣтственнаго имъ желтаго или краснаго цвѣта въ зеленый или фiолетовый, который является характернымъ признакомъ соединенiй хрома, какъ трехвалентнаго металла.

*Сѣрнокислый хромъ* $Cr_2(SO_4)_3$ можетъ быть полученъ прямымъ растворенiемъ гидрата окиси хрома $Cr(OH)_3$ въ сѣрной кислотѣ; соль эта хорошо растворима въ водѣ и изъ водного

раствора выдѣляется въ видѣ синевато-фіолетовыхъ кристалловъ состава $Cr_2(SO_4)_3 . 15H_2O$. Будучи смѣшанъ въ растворѣ съ сѣрнокислыми солями щелочныхъ металловъ или аммонія, сѣрнокислый хромъ, подобно алюминію, легко образуетъ двойныя соли, называемыя хромовыми квасцами. Составъ ихъ можетъ быть представленъ по аналогіи съ алюминіевыми квасцами формулой:

$$\left.\begin{matrix} M'_2SO_4 \\ Cr_2(SO_4)_3 \end{matrix}\right\} 24H_2O \text{ или } M'Cr(SO_4)_2 . 12H_2O,$$

гдѣ M' — одновалентный металлъ — K, Na или $(NH_4)$.

*Хромовые квасцы калія* $KCr(SO_4)_2 . 12H_2O$ получаютъ обыкновенно изъ двухромовокаліевой соли, растворяя ее въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, въ присутствіи какого-нибудь возстановляющаго тѣла (напримѣръ, спирта или сѣрнистаго газа), которое отнимаетъ излишній кислородъ у хромовой соли и тѣмъ самымъ даетъ возможность перейти отъ соединенія хромоваго ангидрида къ соли окиси хрома, въ которой онъ является уже трехвалентнымъ металломъ. Хромовые квасцы кристаллизуются изъ раствора въ большихъ октаэдрахъ темнофіолетоваго цвѣта и, въ связи съ алюминіевыми квасцами, представляютъ собою прекрасный примѣръ изоморфизма; если опустить небольшой кристалликъ хромовыхъ квасцовъ въ растворъ того же соединенія алюминія, онъ продолжаетъ въ немъ расти, развивая дальше форму октаэдра, и обратно. Хромовые квасцы находятъ себѣ примѣненіе въ красильномъ дѣлѣ.

Если подѣйствовать на растворъ хромовыхъ квасцовъ или, все равно, сѣрнокислаго хрома амміакомъ, получается объемистый осадокъ свѣтло-голубого цвѣта, *гидрата окиси хрома:*

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6(NH_4)OH = 3(NH_4)_2SO_4 + 2Cr(OH)_3.$$

Гидратъ этотъ $Cr(OH)_3$, будучи сходенъ по своему составу съ гидратомъ окиси алюминія $Al(OH)_3$, сходенъ съ нимъ и по своимъ промежуточнымъ химическимъ свойствамъ; растворяясь въ кислотахъ, онъ образуетъ соотвѣтственныя соли трехвалентнаго металла; растворяясь же въ ѣдкихъ щелочахъ, образуетъ соединенія, аналогичныя алюминатамъ. Такъ, напримѣръ, съ соляной кислотой гидратъ окиси хрома образуетъ его хлористое соединеніе $CrCl_3$, а съ ѣдкимъ кали — растворимое въ водѣ соединеніе состава:

$$CrO . OK,$$

которое соотвѣтствуетъ гидрату окиси хрома, выдѣлившему одну молекулу воды:

$$Cr(OH)_3 - H_2O = CrO(OH).$$

*Окись хрома* $Cr_2O_3$ получается при нагрѣваніи его гидрата въ видѣ зеленаго аморфнаго порошка, нерастворимаго въ кислотахъ. Она находитъ себѣ примѣненіе въ стеклянномъ дѣлѣ для окрашиванія стекла въ зеленый цвѣтъ.

Къ числу соединеній хрома, какъ трехвалентнаго металла, относится еще *хлорный хромъ* $CrCl_3$, получаемый по общему способу—нагрѣваніемъ окиси $CrCl_3$ въ смѣси съ углемъ въ струѣ хлора; онъ возгоняется при этомъ въ видѣ мелкихъ чешуекъ краснофіолетоваго цвѣта, трудно растворимыхъ въ водѣ.

## Марганецъ (Mn=55).

Марганецъ находится въ VII группѣ періодической системы элементовъ, въ четвертомъ ряду, и занимаетъ въ ней такое же положеніе, какъ и хромъ въ VI группѣ. Будучи сходенъ съ элементами нечетныхъ рядовъ этой группы, а именно съ галоидами (Cl, Br, J) по своему высшему кислородному соединенію $Mn_2O_7$ и соотвѣтствующей ему кислотѣ $HMnO_4$, онъ представляетъ собою металлъ и образуетъ еще цѣлый рядъ соединеній, въ которыхъ проявляетъ наибольшее сходство съ сосѣдними элементами того же ряда—отчасти съ хромомъ и главнымъ образомъ съ желѣзомъ.

Въ *природѣ* марганецъ довольно распространенъ и встрѣчается чаще всего въ видѣ минерала *пиролюзита*, состава $MnO_2$, который является исходнымъ матеріаломъ для приготовленія большей части соединеній марганца; кромѣ того, важнѣйшими природными соединеніями его являются браунитъ—$Mn_2O_3$, гаусманитъ—$Mn_3O_4$ и углекислый марганецъ—$nCMO_3$.

Въ совершенно чистомъ состояніи марганецъ, подобно хрому, полученъ сравнительно недавно, по тому же способу Гольдшмита; однако, уже и раньше онъ добывался, хотя и съ небольшой примѣсью углерода, въ довольно значительныхъ массахъ прокаливаніемъ пиролюзита съ углемъ. Чистый марганецъ представляетъ блестящій, съ красноватымъ оттѣнкомъ, металлъ, уд. в. 8, еще болѣе твердый и тугоплавкій, чѣмъ желѣзо. На влажномъ воздухѣ онъ окисляется очень быстро и при нагрѣваніи разлагаетъ воду; въ кисло-

тахъ растворяется очень легко и занимаетъ въ этомъ отношеніи первое мѣсто среди всѣхъ тяжелыхъ металловъ. Даже въ слабой уксусной кислотѣ онъ растворяется съ бурнымъ выдѣленіемъ водорода.

Металлическій марганецъ находитъ себѣ примѣненіе въ металлургіи желѣза.

Въ химическомъ отношеніи марганецъ очень интересенъ по крайнему разнообразію принадлежащихъ ему соединеній, и уже съ кислородомъ онъ даетъ соединенія пяти различныхъ формъ, природа которыхъ измѣняется въ широкихъ предѣлахъ, въ зависимости отъ относительнаго содержанія кислорода:

$Mn_2O_7$ — *марганцовый ангидридъ*,
$MnO_3$ — *марганцовистый ангидридъ*,
$MnO_2$ — *перекись марганца*,
$Mn_2O_3$ — *окись марганца*,
$MnO$ — *закись марганца*.

Въ двухъ высшихъ окислахъ и соотвѣтствующихъ имъ соединеніяхъ марганецъ является ясно кислотнымъ элементомъ; важнѣйшими представителями этихъ соединеній являются соли марганцовой $HMnO_4$ и марганцовистой $H_2MnO_4$ кислотъ. Перекись марганца имѣетъ еще слабо кислотныя свойства, а окись и закись марганца обладаютъ уже основными свойствами, и соотвѣтственно имъ марганецъ образуетъ два ряда солей, какъ металлъ, при чемъ наиболѣе прочными являются его соли закиси, въ которыхъ онъ двухвалентенъ.

*Марганцовокаліевая соль* $HMnO_4$ является важнѣйшимъ соединеніемъ марганца, какъ металлоида; по своему составу она соотвѣтствуетъ марганцовой кислотѣ $HMnO_4$, которая совершенно подобна хлорной кислотѣ $HClO_4$ и представляетъ собою гидратъ высшаго окисла марганца:

$$Mn_2O_7 + H_2O = 2HMnO_4.$$

Соль эта добывается въ большихъ количествахъ изъ природной перекиси марганца $MnO_2$. Для этого ее сплавляютъ сперва съ ѣдкимъ кали и съ какимъ-нибудь окисляющимъ веществомъ, напримѣръ, съ селитрой, при чемъ перекись марганца окисляется въ *марганцовистый ангидридъ* и образуетъ съ ѣдкимъ кали сперва *марганцовисто-каліевую соль*, по реакціи:

$$MnO_2 + 2KOH + O = K_2MnO_4 + H_2O.$$

Выщелачивая сплавленную массу водой, изъ нея извлекаютъ марганцовистокаліевую соль въ видѣ раствора темно-зеленаго цвѣта; но достаточно черезъ него пропустить струю углекислаго газа—и марганцовистая соль быстро окисляется въ марганцовую, и растворъ принимаетъ густую темно-малиновую окраску. При достаточномъ сгущеніи раствора, марганцовокаліевая *соль* выдѣляется изъ него въ видѣ темно-малиновыхъ, почти черныхъ кристалловъ, съ поверхностнымъ металлическимъ блескомъ.

Марганцовокаліевая соль имѣетъ сильно окислительныя свойства и въ этомъ отношеніи очень часто находитъ себѣ примѣненіе въ лабораторіи; эти свойства объясняются способностью марганцовокаліевой соли въ присутствіи щелочей и кислотъ выдѣлять свободный кислородъ и возстанавливаться при этомъ, въ первомъ случаѣ—въ перекись марганца, а во второмъ—въ соотвѣтственную соль закиси марганца. Примѣняя марганцовокаліевую соль съ этой цѣлью, въ лабораторіи берутъ ее чаще всего въ смѣси съ сѣрной кислотой, при чемъ марганецъ и калій переходятъ въ сѣрнокислыя соли, и на двѣ молекулы взятой соли выдѣляется пять атомовъ кислорода; это можетъ быть выражено уравненіемъ:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O + 5O.$$

Эти превращенія марганцовокаліевой соли сопровождаются полнымъ обезцвѣчиваніемъ ея растворовъ, имѣющихъ темно-малиновый цвѣтъ, что и послужило, въ связи съ обратнымъ измѣненіемъ цвѣта марганцовистой соли при превращеніи ея въ марганцовую, основаніемъ для названія ея *минеральнымъ хамелеономъ*. Соприкасаясь съ органическими веществами, марганцовокаліевая соль сильно разрушаетъ ихъ, на чемъ основывается примѣненіе ея, какъ хорошаго дезинфекціоннаго средства.

*Марганцовая кислота* $HMnO_4$ въ свободномъ состояніи не извѣстна, но можетъ быть получена въ водномъ растворѣ при дѣйствіи на растворъ марганцовокаліевой соли сѣрной кислотой; растворъ этой кислоты имѣетъ тоже темно-малиновый цвѣтъ и обладаетъ сильно окислительными свойствами. Соотвѣтствующій ей *марганцовый ангидридъ* $Mn_2O_7$ получается тоже изъ минеральнаго хамелеона при дѣйствіи на него крѣпкой сѣрной кислоты; онъ имѣетъ видъ темнобураго масла, очень непостояненъ и способенъ при соприкос-

Выщелачивая сплавленную массу водой, изъ нея извлекаютъ марганцовистокаліевую соль въ видѣ раствора темнозеленаго цвѣта; но достаточно черезъ него пропустить струю углекислаго газа—и марганцовистая соль быстро окисляется въ марганцовую, и растворъ принимаетъ густую темно-малиновую окраску. При достаточномъ сгущеніи раствора, марганцовокаліевая соль выдѣляется изъ него въ видѣ темномалиновыхъ, почти черныхъ кристалловъ, съ поверхностнымъ металлическимъ блескомъ.

Марганцовокаліевая соль имѣетъ сильно окислительныя свойства и въ этомъ отношеніи очень часто находитъ себѣ примѣненіе въ лабораторіи; эти свойства объясняются способностью марганцовокаліевой соли въ присутствіи щелочей и кислотъ выдѣлять свободный кислородъ и возстанавливаться при этомъ, въ первомъ случаѣ—въ перекись марганца, а во второмъ—въ соотвѣтственную соль закиси марганца. Примѣняя марганцовокаліевую соль съ этой цѣлью, въ лабораторіи берутъ ее чаще всего въ смѣси съ сѣрной кислотой, при чемъ марганецъ и калій переходятъ въ сѣрнокислыя соли, и на двѣ молекулы взятой соли выдѣляется пять атомовъ кислорода; это можетъ быть выражено уравненіемъ:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O + 5O$$

Эти превращенія марганцовокаліевой соли сопровождаются полнымъ обезцвѣчиваніемъ ея растворовъ, имѣющихъ темномалиновый цвѣтъ, что и послужило, въ связи съ обратнымъ измѣненіемъ цвѣта марганцовистой соли при превращеніи ея въ марганцовую, основаніемъ для названія ея *минеральнымъ хамелеономъ*. Соприкасаясь съ органическими веществами, марганцовокаліевая соль сильно разрушаетъ ихъ, на чемъ основывается примѣненіе ея, какъ хорошаго дезинфекціоннаго средства.

*Марганцовая кислота* $HMnO_4$ въ свободномъ состояніи не извѣстна, но можетъ быть получена въ водномъ растворѣ при дѣйствіи на растворъ марганцовокаліевой соли сѣрной кислотой; растворъ этой кислоты имѣетъ тоже темно-малиновый цвѣтъ и обладаетъ сильно окислительными свойствами. Соотвѣтствующій ей *марганцовый ангидридъ* $Mn_2O_7$ получается тоже изъ минеральнаго хамелеона при дѣйствіи на него крѣпкой сѣрной кислоты; онъ имѣетъ видъ темнобураго масла, очень непостояненъ и способенъ при соприкос-

новенiи съ органическими веществами быстро разлагается давая иногда сильные взрывы. При растворенiи въ водѣ онъ даетъ растворъ марганцовой кислоты.

*Марганцовистая кислота* $H_2MnO_4$ и соотвѣтствующiй ей ангидридъ $MnO_3$ въ свободномъ состоянiи совершенно не существуютъ и извѣстны только по солямъ, которыя, однако очень непостоянны и легко окисляются, переходя въ болѣе постоянныя соли марганцовой кислоты.

*Двуокись, или перекись, марганца* $MnO_2$ имѣетъ еще слабо кислотныя свойства, и существуетъ рядъ соотвѣтствующихъ ей солей, представляющихъ, однако, малый интересъ. Будучи распространено въ природѣ въ видѣ минерала пиролюзита, соединенiе это употребляется въ большихъ массахъ для приготовленiя всѣхъ соединенiй марганца, а также при добыванiи хлора.

Важнѣйшiя и наиболѣе постоянныя *соли марганца*, какъ металла, соотвѣтствуютъ закиси его $MnO$ и могутъ быть получены растворенiемъ этого окисла или перекиси марганца въ соотвѣтственныхъ кислотахъ; такъ, *хлористый марганецъ* $MnCl_2$ получается, какъ побочный продуктъ, при добыванiи хлора изъ смѣси пиролюзита и соляной кислоты (см. хлоръ), *сѣрнокислый марганецъ* — $MnSO_4$ образуется при обработкѣ той же перекиси его крѣпкой сѣрной кислотой, по реакцiи:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

Обѣ эти соли хорошо растворимы въ водѣ, а въ безводномъ состоянiи представляютъ собою кристаллическiя тѣла розоватаго цвѣта; при дѣйствiи на растворы этихъ солей растворомъ соды, выдѣляется бѣлый, нерастворимый въ водѣ, осадокъ *углекислаго марганца* $MnCO_3$.

Къ соединенiямъ закиси марганца относится еще его *сѣрнистое соединенiе* $MnS$, образующееся при дѣйствiи сѣрнистыхъ щелочей на растворы солей марганца въ видѣ осадка, имѣющаго мясо-красный цвѣтъ и растворимаго даже въ слабыхъ кислотахъ.

## VIII ГРУППА ПЕРIОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

То подраздѣленiе элементовъ на подгруппы четныхъ и нечетныхъ рядовъ, какое наблюдалось въ предыдущихъ группахъ, къ элементамъ VIII группы непримѣнимо, такъ

какъ всѣ они находятся въ серединѣ большихъ періодовъ и являются естественной связью двухъ составляющихъ ихъ рядовъ;при этомъ вліяніе измѣненія атомнаго вѣса въ горизонтальномъ направленіи рядовъ сказывается значительно меньше, чѣмъ ранѣе, и удобнѣе всего разбить эту группу на три слѣдующія подгрупы:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Група желѣза . . . . . | Желѣзо | Кобальтъ | Никкель |
| | Fe — 56 | Co — 59 | Ni — 58,7 |
| Легкіе платиновые металлы. | Рутеній | Родій | Палладій |
| | Ru — 101,7 | Rh — 103 | Pd — 106 |
| Тяжелые платинов. металлы. | Осмій | Иридій | Платина |
| | Os — 191 | Jr — 193 | Pt — 194,8 |

Нужно, однако, замѣтить, что и въ вертикальныхъ столбцахъ находятся элементы, сходные между собою въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ и въ особенности въ валентности ихъ главнѣйшихъ соединеній.

Наивысшая валентность, соотвѣтствующая VIII группѣ періодической системы, проявляется, однако, только у двухъ элементовъ: рутенія и осмія въ ихъ кислородныхъ соединеніяхъ $OsO_4$ и $RuO_4$; отчасти это проявляется также и у никкеля въ способности его образовать соединеніе съ окисью углерода, состава $Ni(CO)_4$.

## Группа желѣза.

Желѣзо . . . . . Fe = 56
Кобальтъ . . . . CO = 59
Никкель . . . . . Ni = 58,7

Эти три элемента проявляютъ много сходства въ ихъ природѣ, хотя желѣзо въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ еще болѣе сходно съ сосѣднимъ по ряду элементомъ—марганцемъ и подобно ему можетъ образовать окисель формы $RO_3$, обладающій кислотной природой. Замѣчательно при этомъ, что самыя точныя опредѣленія вполнѣ подтверждаютъ приведенныя выше величины атомныхъ вѣсовъ, и никкель имѣетъ дѣйствительно атомный вѣсъ меньшій, чѣмъ кобальтъ; однако, этотъ послѣдній элементъ по своей природѣ безусловно ближе къ желѣзу, чѣмъ никкель, почему и приходится сохранять принятое расположеніе.

## Желѣзо.

Желѣзо представляетъ собою важнѣйшій изъ металловъ нашего времени, имѣющій разнообразныя техническія при-

мѣненія; оно было извѣстно человѣку, повидимому, уже въ самыя древнія времена, и если не удается найти достаточное количество желѣзныхъ предметовъ древняго происхожденія, это легко объясняется способностью желѣза легко ржавѣть и подвергаться полному разрушенію.

Въ природѣ желѣзо распространено какъ на земномъ шарѣ, такъ и на всѣхъ небесныхъ свѣтилахъ, но въ чистомъ состояніи встрѣчается рѣдко, главнымъ образомъ, въ метеоритахъ. Важнѣйшими рудами желѣза, изъ которыхъ оно и добывается, являются—*магнитный желѣзнякъ* $Fe_3O_4$, встрѣчающійся въ значительныхъ массахъ у насъ на Уралѣ, *красный желѣзнякъ* $Fe_2O_3$, *бурый желѣзнякъ* $Fe(OH)_3$ и *шпатовый желѣзнякъ* $FeCO_3$. Кромѣ того, желѣзо находится въ природѣ въ видѣ своего сѣрнистаго соединенія $FeS_2$ и въ нѣкоторыхъ силикатахъ. Желѣзо входитъ въ замѣтныхъ количествахъ какъ въ растительные, такъ и въ животные организмы (въ крови).

*Добываніе желѣза* изъ его рудъ ведется въ настоящее время въ громадныхъ размѣрахъ, при чемъ первымъ, основнымъ продуктомъ, который при этомъ получается, является чугунъ, т.-е. желѣзо съ значительнымъ содержаніемъ углерода.

Для полученія чугуна желѣзныя руды прежде всего измельчаются и затѣмъ подвергаются обжиганію, при чемъ онѣ теряютъ воду, дѣлаются болѣе рыхлыми, а углекислая руда превращается въ окись желѣза $Fe_2O_3$. Подготовленная такимъ образомъ руда засыпается затѣмъ въ такъ называемыя *доменныя печи* попеременно съ слоями древеснаго угля или кокса; для того же, чтобы освободить желѣзо отъ примѣшанныхъ минеральныхъ породъ, къ рудѣ прибавляются еще соотвѣтственнаго состава *плавни*, которые способны при сплавленіи съ этими минеральными веществами образовать легко-плавкіе *шлаки*. Доменная печь (рис. 42) строится изъ огнеупорнаго кирпича, при чемъ внутреннее пространство ея состоитъ изъ двухъ усѣченныхъ конусовъ, соединенныхъ широкими основаніями, и нижней, болѣе узкой, части, называемой горномъ. Въ верхней части горна имѣется рядъ отверстій, черезъ которыя вдувается въ печь воздухъ, необходимый для горѣнія засыпаннаго въ печь топлива и достиженія достаточно высокой температуры; образующіеся при этомъ газообразные продукты горѣнія выходятъ изъ печи черезъ такъ называемое колошниковое

отверстіе, которое имѣется въ верхней части ея и служитъ также для засыпки въ печь новыхъ порцій топлива и руды.

Процессъ возстановленія руды въ доменной печи довольно сложенъ; въ верхнихъ слояхъ, гдѣ температура еще не особенно высока, руда только нагрѣвается и теряетъ содержавшуюся въ ней воду. Опускаясь все ниже и ниже, руда начинаетъ постепенно возстановляться отчасти прямо на счетъ угля, а главнымъ образомъ подъ вліяніемъ окиси углерода CO, которая образуется въ доменной печи, въ

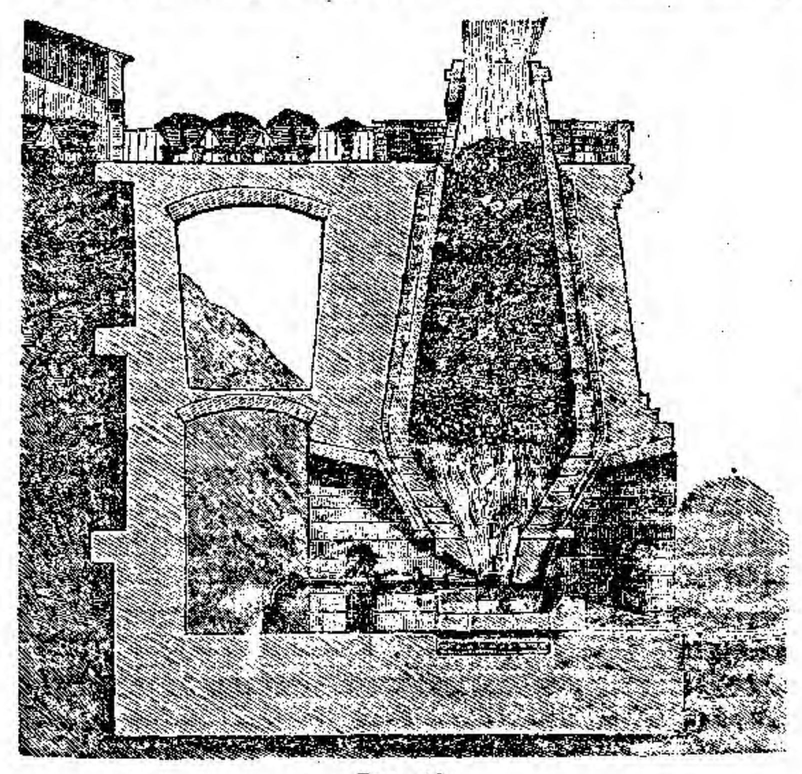


Рис. 42.

присутствіи избытка угля, въ значительныхъ массахъ и способна отнимать у раскаленной руды кислородъ, по реакціи:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 3CO_2 + 2Fe.$$

Образовавшійся углекислый газъ $CO_2$, проходя черезъ слой раскаленнаго угля, превращается отчасти опять въ окись CO, которая продолжаетъ въ вышележащихъ слояхъ ту же работу возстановленія, и т. д. Полнаго возстановленія руда достигаетъ уже только въ нижней части доменной

печи, но, несмотря на то, что температура тамъ очень высокая, выдѣлившееся желѣзо само по себѣ не плавится, и, только насыщаясь въ достаточной мѣрѣ углеродомъ, оно превращается въ болѣе легко-плавкій чугунъ, который стекаетъ постепенно въ горнъ и собирается въ немъ подъ слоемъ жидкихъ шлаковъ, который совершенно предохраняетъ металлъ отъ сгоранія. По временамъ, когда чугунъ набирается въ достаточномъ количествѣ, его выпускаютъ черезъ отверстіе въ нижней части горна въ особыя земляныя формы и получаютъ въ видѣ такъ называемыхъ свинокъ. Въ настоящее время имѣются доменныя печи очень большихъ размѣровъ, дающія до 8 милліоновъ пудовъ чугуна въ годъ; разъ задутая печь работаетъ обыкновенно безъ перерыва нѣсколько лѣтъ.

*Чугунъ* представляетъ собою желѣзо съ содержаніемъ около 2,5—5% углерода и, хотя въ меньшемъ количествѣ, другихъ еще элементовъ, главнымъ образомъ, кремнія, марганца и др.

Если чугунъ, выпущенный изъ доменной печи, быстро охлажденъ, почти весь углеродъ остается химически связаннымъ съ желѣзомъ, вслѣдствіе чего онъ имѣетъ бѣлый, блестящій изломъ и носитъ названіе *бѣлаго чугуна*; медленно же охлажденный чугунъ имѣетъ обыкновенно темносѣрый изломъ, въ которомъ можно замѣтить частицы углерода, выдѣлившагося въ видѣ графита, и носитъ названіе *сѣраго чугуна*. Около $^9/_{10}$ всей массы добываемаго чугуна идетъ на передѣлку его въ желѣзо и сталь и только $^1/_{10}$ употребляется прямо въ томъ же видѣ въ чугунно-литейномъ дѣлѣ, такъ какъ онъ сравнительно легко плавится (1100°—1300°) и прекрасно отливается въ формы. Чугунъ представляетъ собою хрупкій и совершенно непригодный для ковки металлъ.

*Кованое желѣзо* содержитъ менѣе чѣмъ 0,2—0,1% углерода, при чемъ съ уменьшеніемъ содержанія этого элемента желѣзо дѣлается все болѣе и болѣе мягкимъ и, вмѣстѣ съ тѣмъ, обладаетъ способностью въ сильно нагрѣтомъ состояніи хорошо свариваться; плавится бѣдное углеродомъ желѣзо около 1600°—1800°. При содержаніи въ желѣзѣ отъ 0,5% до 2,5% углерода получается продуктъ, отличающійся отъ обыкновеннаго желѣза значительно большею твердостью и способностью закаливаться; онъ называется *сталью* и является важнѣйшимъ по примѣненію въ техникѣ мате-

ріаломъ; механическія качества стали рѣзко измѣняются въ зависимости отъ способовъ ея обработки, и въ то время, какъ обыкновенная сталь сравнительно мягка и легко поддается ковкѣ, закаленная сталь, т.-е. нагрѣтая до нѣкоторой опредѣленной температуры (около 900° С) и затѣмъ быстро охлажденная, дѣлается крайне твердой и хрупкой.

Для приготовленія ковкаго желѣза и стали изъ чугуна онъ обезуглероживается обработкой въ особыхъ печахъ по одному изъ трехъ способовъ—*пудлингованія, бессемерованія и способу С. Мартена*. Въ первомъ случаѣ чугунъ плавится въ особыхъ пудлинговыхъ печахъ и подвергается при постоянномъ перемѣшиваніи окислительному вліянію горя-

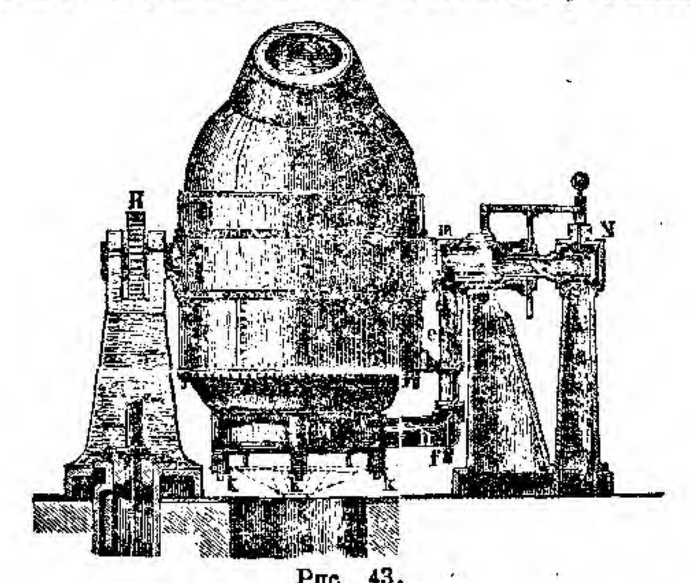



Рис. 43.

щихъ надъ его поверхностью газовъ; по мѣрѣ выгоранія углерода, частицы желѣза свариваются въ вязкую массу, которая вынимается въ концѣ операціи изъ печи и подвергается сильной проковкѣ съ той цѣлью, чтобы отдѣлить образовавшіеся отчасти шлаки и придать ей болѣе или менѣе правильную форму. Полученный при этомъ матеріалъ называется *сварочнымъ металломъ*.

Для производства работы по *способу Бессемера* примѣняются особые реторты (фиг. 43), сдѣланныя изъ толстаго котельнаго желѣза и одѣтыя внутри огнеупорной набойкой. Посредствомъ поворотнаго механизма *H* реторта эта приводится сперва въ горизонтальное положеніе, и въ нее заливается расплавленный въ особой печи жидкій чугунъ въ

количествѣ нѣсколькихъ сотъ пудовъ; затѣмъ она приводится въ вертикальное положеніе, при чемъ, по мѣрѣ поворота реторты, въ нее автоматически поступаетъ все болѣе и болѣе сильное дутье воздуха, подходящаго по трубѣ *D* и вгоняемаго въ реторту черезъ рядъ отверстій въ днѣ ея *M*.

На счетъ кислорода вдуваемаго воздуха, происходитъ чрезвычайно энергичное горѣніе различныхъ примѣсей чугуна, начиная съ кремнія и кончая углеродомъ, при чемъ развивается огромное количество тепла, и температура въ ретортѣ поднимается безъ всякаго посторонняго нагрѣванія до 2000°—2100° С., чего совершенно достаточно, чтобы поддерживать содержимое реторты въ жидкомъ, расплавленномъ состояніи. Послѣ того, какъ большая часть углерода въ чугунѣ выгоритъ, въ него прибавляется соотвѣтственное количество расплавленнаго чугуна, и такимъ способомъ достигаютъ въ полученномъ металлѣ опредѣленнаго содержанія углерода, которое приближаетъ его къ ковкому желѣзу или стали; но полученный продуктъ, независимо отъ его состава, называется вообще ***литымъ металломъ***. Послѣ полнаго окончанія операціи реторта поворачивается отверстіемъ внизъ и готовый продуктъ разливается въ формы.

Способъ Бессемера имѣетъ очень важное промышленное значеніе и примѣняется въ самыхъ широкихъ размѣрахъ для фабрикаціи всевозможныхъ продуктовъ желѣзнаго производства.

По *способу Сименса-Мартена*, чугунъ расплавляется на поду большихъ печей, нагрѣваемыхъ горящими газами (генераторными), при чемъ обезуглероживаніе происходитъ отчасти путемъ прямого окисленія, отчасти содержаніе углерода понижается путемъ прибавки въ печь бѣднаго углеродомъ ковкаго желѣза, которое постепенно растворяется въ расплавленномъ металлѣ; этимъ способомъ готовятся главнымъ образомъ хорошіе сорта *стали*.

Всѣ сорта продажнаго и примѣняемаго на практикѣ желѣза, какъ уже было сказано, содержатъ замѣтное количество постороннихъ примѣсей; для полученія химически-чистаго желѣза приходится пользоваться чисто лабораторными пріемами. Въ небольшомъ количествѣ его можно приготовить, возстановляя посредствомъ накаливанія окиси желѣза въ струѣ водорода; въ большемъ количествѣ чистое желѣзо можно получить, сплавляя при высокой температурѣ обыкновенное желѣзо въ известковомъ тиглѣ, при чемъ всѣ при-

мѣси отнимаются тиглемъ и остается совершенно чистое желѣзо, а также по способу Гольдшмидта.

Въ чистомъ состояніи *желѣзо* представляетъ собою бѣлый, блестящій металлъ, уд. вѣса 7,8, плавящійся выше 1600°. Подъ вліяніемъ магнита, а также будучи окружено изолированнымъ проводникомъ, по которому идетъ электрическій токъ, желѣзо легко пріобрѣтаетъ магнитныя свойства. Въ сухомъ воздухѣ желѣзо совершенно не окисляется, во влажномъ же быстро покрывается ржавчиной, которая съ теченіемъ времени проходитъ все глубже и глубже. При сильномъ накаливаніи на воздухѣ и особенно въ кислородѣ желѣзо сгораетъ въ окалину $Fe_3O_4$.

При температурѣ краснаго каленія желѣзо разлагаетъ воду, выдѣляя водородъ и превращаясь въ окись $Fe_3O_4$. Въ кислотахъ оно легко растворяется съ выдѣленіемъ водорода.

*Высшее кислородное соединеніе желѣза* имѣетъ составъ $FeO_3$, но соотвѣтствующая ему кислота $H_2FeO_4$ не существуетъ и извѣстна только по солямъ, отличающимся очень малымъ постоянствомъ. Важнѣйшія же соединенія желѣза соотвѣтствуютъ двумъ окисламъ:

$Fe_2'''O_3$—окись желѣза,

$Fe''O$—закись желѣза,

при чемъ въ связи съ окисью имѣется рядъ соединеній желѣза, какъ трехвалентнаго металла:

$Fe_2O_3$—$Fe(OH)_3$—$FeCl_3$—$Fe_2(SO_4)_3$ и т. д.,

соотвѣтственно же закиси—рядъ соединеній двухвалентнаго желѣза:

$FeO$ — $Fe(OH)_2$ — $FeCl_2$ — $FeSO_4$ — $FeCO_3$ и т. д.

Оба эти ряда соединеній связаны между собою, и при окисленіи соединеній закиси они переходятъ въ соединенія окиси, при возстановленіи же этихъ послѣднихъ они обратно переходятъ въ соединенія закиси.

Кислородное соединеніе желѣза, называемое окалиной $Fe_3O_4$, не представляетъ собою самостоятельнаго окисла и является продуктомъ взаимнаго соединенія окиси и закиси желѣза — $Fe_2O_3.FeO$, что указываетъ на промежуточную химическую природу окиси $Fe_2O_3$.

## Соединенія закиси желѣза.

При раствореніи металлическаго желѣза въ кислотахъ безъ доступа воздуха легко образуются соли закиси его; напримѣръ:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2,$$
$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2.$$

*Хлористое желѣзо* выдѣляется при этомъ изъ раствора въ видѣ зеленоватыхъ кристалловъ $FeCl_2 . 4H_2O$, а сѣрнокислая соль, или такъ называемый *желѣзный купоросъ*, кристаллизуется, подобно цинковому купоросу и сѣрнокислому магнію, въ видѣ зеленыхъ кристалловъ состава $FeSO_4 . 7H_2O$. Желѣзный купоросъ имѣетъ большія практическія примѣненія (чернила, красильное дѣло и т. д.) и потому готовится въ большихъ количествахъ посредствомъ медленнаго окисленія природнаго сѣрнистаго соединенія желѣза ($FeS$) на воздухѣ. При дѣйствіи на растворы солей закиси желѣза растворимыми щелочами, изъ нихъ выдѣляется бѣлый осадокъ *гидрата закиси* $Fe(OH)_2$, который на воздухѣ скоро однако измѣняетъ свой цвѣтъ и, окисляясь на счетъ кислорода воздуха, переходитъ въ *гидратъ окиси* $Fe(OH)_3$. Сама же *закись* $FeO$ получается обыкновенно осторожнымъ возстановленіемъ окиси $Fe_2O_3$ въ струѣ водорода въ видѣ чернаго порошка, способнаго на воздухѣ къ обратному переходу въ окись. Къ соединеніямъ закиси относится также и *сѣрнистое желѣзо* $FeS$, образующееся прямымъ соединеніемъ сѣры и металлическаго желѣза при нагрѣваніи смѣси ихъ въ видѣ порошковъ; то же соединеніе получается, при дѣйствіи сѣрнистыхъ щелочей на соли закиси желѣза, въ видѣ чернаго осадка, легко растворимаго даже въ слабыхъ кислотахъ.

## Соединенія окиси желѣза.

При окисленіи солей закиси желѣза, онѣ легко переходятъ въ соли окиси, образованіе которыхъ происходитъ отчасти и прямо при растворенія желѣза въ кислотахъ, при доступѣ воздуха. *Хлорное желѣзо* получается обыкновенно раствореніемъ желѣза въ соляной кислотѣ въ присутствіи свободнаго хлора:

$$FeCl_2 + Cl = FeCl_3$$

и имѣетъ при этомъ видъ желтаго кристаллическаго тѣла, а въ безводномъ состояніи представляетъ черную кристаллическую массу, способную уже при 285° улетучиваться безъ разложенія *Сѣрнокислая* же соль окиси $Fe_2(SO_4)_3$ образуется при окисленіи желѣзнаго купороса по уравненію:

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

и получается въ безводномъ состоянiи въ видѣ бѣлой массы.

По аналогiи съ алюминiемъ, сѣрнокислая соль трехвалентнаго желѣза обладаетъ способностью къ прямому соединенiю съ сѣрнокислыми солями щелочныхъ металловъ въ двойныя соли, извѣстныя подъ названiемъ *желѣзныхъ квасцовъ*:

$$KFe(SO_4)_2 12H_2O\ ,\ (NH_4)Fe(SO_4)_2\ .\ 12H_2O$$

и обладающiя той же самой кристаллической формой октаэдра.

При дѣйствiи растворовъ щелочей на растворы солей окиси желѣза, выдѣляется бурый осадокъ *гидрата окиси* его $Fe(OH)_3$; при прокаливанiи этого же соединенiя, получается и сама *окись* $Fe_2O_3$ въ видѣ краснаго или краснобураго твердаго тѣла, являющагося однимъ изъ важнѣйшихъ природныхъ соединенiй желѣза.

Желѣзо образуетъ рядъ интересныхъ соединенiй съ цiаномъ, важнѣйшими представителями которыхъ являются желтая и красная синильныя соли.

*Желтая синильная соль* $4KCN\ .\ Fe(CN)_2$ можетъ быть получена дѣйствiемъ цiанистаго калiя на растворъ какой-нибудь соли закиси желѣза; при этомъ сперва образуется цiанистое соединенiе двухвалентнаго желѣза $Fe(CN)_2$ въ видѣ бѣлаго осадка, который растворяется въ избыткѣ цiанистаго калiя и переходитъ въ соль указаннаго выше состава. Ту же соль готовятъ въ большихъ, заводскихъ размѣрахъ простымъ прокаливанiемъ обугленныхъ животныхъ отбросовъ (рогъ, шерсть, кровь) съ поташомъ и желѣзомъ.

*Красная синильная соль* $3KCN\ .\ Fe(CN)_3$ можетъ быть приготовлена, подобно желтой, изъ какой-нибудь соли окиси желѣза и цiанистаго калiя; практически же ее добываютъ окисленiемъ раствора желтой соли посредствомъ хлора.

По своему химическому составу разсматриваемыя соли относятся къ двумъ кислотамъ, составъ которыхъ выражается формулами:

$$H_4Fe''(CN)_6 \text{ и } H_3Fe'''(CN)_6;$$

въ первой изъ нихъ, называемой желѣзисто-синеродистой кислотой, желѣзо двухвалентно; во второй, называемой желѣзо-синеродистой, желѣзо—трехвалентно.

Обѣ синильныя соли обладаютъ интересной способностью образовать съ различными солями желѣза красивыя синiя краски; при этомъ необходимо соблюдать только одно усло-

віе, чтобы смѣшиваемыя соли имѣли желѣзо различной валентности, и, слѣдовательно, къ желтой соли нужно прибавлять соли окиси желѣза, а къ красной — соли закиси желѣза. Въ первомъ случаѣ образуется такъ называемая *берлинская лазурь*, состава $Fe_4'''[Fe''(CN)_6]_3$; а во второмъ случаѣ *турнбуллева синь*, состава $Fe_3''[Fe'''(CN)_6]_2$.

## Кобальтъ и никкель.

Находясь въ VIII группѣ періодической системы, кобальтъ и никкель примыкаютъ непосредственно къ желѣзу и во многихъ отношеніяхъ проявляютъ сходство именно съ этимъ металломъ, хотя во всѣхъ химическихъ соединеніяхъ они уже являются почти исключительно двухвалентными металлами.

Въ природѣ оба эти металла встрѣчаются довольно часто и добываются главнымъ образомъ изъ ихъ мышьяковистыхъ соединеній $CoAs_2$ и NiAs. При обжиганіи эти соединенія переходятъ въ закиси CoO и NiO, которыя возстанавливаются прокаливаніемъ въ струѣ водорода (кобальтъ) или съ угольнымъ порошкомъ (никкель). Въ самородномъ состояніи оба эти элемента встрѣчаются нерѣдко вмѣстѣ съ желѣзомъ въ метеоритахъ.

Кобальтъ и никкель представляютъ собою блестящіе, желтоватаго цвѣта металлы, по удѣльному вѣсу и температурѣ плавленія довольно близкіе къ желѣзу; подобно этому послѣднему металлу, они обладаютъ способностью намагничиваться, тверды и очень вязки. На воздухѣ они прекрасно сохраняются, почему никкелемъ и пользуются для никкелированія стальныхъ и мѣдныхъ издѣлій съ цѣлью предохраненія ихъ отъ ржавчины. Оба металла почти совершенно не подвергаются дѣйствію соляной и сѣрной кислотъ, но хорошо растворимы въ кислотѣ азотной, съ образованіемъ азотнокислыхъ солей $Co(NO_3)_2$ и $Ni(NO_3)_2$, хорошо растворимыхъ въ водѣ.

Кромѣ того, кобальтъ и никкель образуютъ соли:

$CoCl_2$ и $NiCl_2$,
$CoSO_4$ и $NiSO_4$.

При дѣйствіи на растворы этихъ солей щелочью, выдѣляются гидраты закиси ихъ:

$Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$,

первый въ видѣ розоватаго, а второй въ видѣ зеленоватаго осадковъ, способныхъ при накаливаніи переходить въ безводныя закиси CoO и NiO.

Сѣрнистыя соединенія ихъ CoS и NiS образуются, при дѣйствіи на соли этихъ металловъ сѣрнистыхъ щелочей, въ видѣ черныхъ осадковъ, нерастворимыхъ въ слабой кислотѣ, чѣмъ и пользуются въ аналитической химіи при отдѣленіи кобальта и никкеля отъ другихъ металловъ.

Изъ практическихъ примѣненій этихъ металловъ можно указать употребленіе кобальта для приготовленія стекла синяго цвѣта, а никкеля въ нѣкоторыхъ сплавахъ (мельхіоръ съ мѣдью—въ монетахъ) и, какъ уже сказано выше, для никкелированія другихъ металловъ.

## Платина.

Всѣ платиновые металлы находятся въ природѣ почти исключительно въ самородномъ состояніи, въ видѣ мелкихъ зеренъ, перемѣшанныхъ съ пескомъ, въ такъ называемыхъ платиновыхъ розсыпяхъ; металлы эти добываются преимущественно у насъ на Уралѣ и сравнительно въ небольшихъ количествахъ въ Америкѣ и Австраліи.

Металлическій порошокъ, отмытый подобно золоту отъ песка, состоитъ изъ смѣси разнообразныхъ платиновыхъ металловъ и подвергается далѣе химической обработкѣ для отдѣленія важнѣйшаго въ практическомъ отношеніи металла, а именно платины. Съ этой цѣлью смѣсь металловъ растворяется въ царской водкѣ, при чемъ всѣ металлы переходятъ въ хлористыя соединенія; прибавляя къ раствору нашатыря $NH_4Cl$, получаютъ въ видѣ желтаго осадка двойныя хлористыя соли платины и иридія съ аммоніемъ:

$$2NH_4Cl.PtCl_4 \text{ и } 2NH_4Cl.JrCl_4,$$

отдѣляютъ ихъ отъ раствора фильтрованіемъ и затѣмъ прокаливаютъ, при чемъ въ остаткѣ получается губчатая масса темно-сѣраго цвѣта, состоящая изъ металлической платины съ небольшой примѣсью иридія.

Сплавляя губчатую платину въ пламени гремучаго газа, ее получаютъ въ видѣ блестящаго бѣлаго металла; обладая очень высокой температурой плавленія и совершенно не подвергаясь дѣйствію крѣпкихъ кислотъ, платина находитъ себѣ примѣненіе для приготовленія чашекъ, тиглей, пластинокъ и проволоки для химическихъ лабораторій. Ѣдкія щелочи дѣйствуютъ на платину довольно сильно.

Важнѣйшимъ соединеніемъ платины является ея четыреххлористое соединеніе $PtCl_4$, образующееся при раствореніи металлической платины въ царской водкѣ; съ растворами хлористаго калія и хлористаго аммонія эта хлорная платина образуетъ нерастворимые въ водѣ *хлороплатинаты*— $2KCl.PtCl_4$ и $2NH_4Cl.PtCl_4$, которые можно разсматривать, какъ соли такъ называемой *платинохлористоводородной кислоты* состава $PtCl_4.2HCl$ или $PtCl_6H_2$.

## Радій и радіоактивныя вещества.

Въ началѣ XX-го столѣтія былъ открытъ новый элементъ радій, который въ своихъ химическихъ соединеніяхъ, а равно и въ свободномъ состояніи обнаруживаетъ замѣчательныя свойства, рѣзко отличающія его отъ всѣхъ извѣстныхъ химическихъ элементовъ. Основаніемъ къ этому открытію послужило изученіе разнообразныхъ явленій, связанныхъ съ существованіемъ особаго рода лучей, которые были открыты въ физикѣ тоже сравнительно недавно и извѣстны подъ названіемъ „*катодныхъ лучей*“ и „*лучей Рентгена*“; для лучшаго пониманія вопроса мы дадимъ краткую характеристику природы этихъ лучей.

**Катодные лучи и Х-лучи Рентгена.** Извѣстно, что газы при обыкновенныхъ условіяхъ являются плохими проводниками электричества и представляютъ собою довольно сильные изоляторы. Но ихъ можно сдѣлать проводниками, нагрѣвая въ достаточной степени или уменьшая ихъ давленіе. На этомъ принципѣ разрѣженія газовъ основано, между прочимъ, устройство трубокъ Гейслера, въ которыхъ давленіе газовъ измѣряется въ 1—2 миллиметра ртутнаго столба; соединяя электроды такихъ трубокъ съ индукціонной спиралью, можно замѣтить прохожденіе тока въ нихъ по характернымъ явленіямъ свѣченія, при чемъ видъ этого свѣченія у двухъ электродовъ рѣзко различается. Если уменьшать давленіе газа въ трубкѣ еще больше, а именно, до 0,001 миллиметра рт. столба, то характеръ свѣченія сильно измѣняется—свѣченіе анода исчезаетъ, а отъ катода отбрасывается пучокъ лучей, которые распространяются въ трубкѣ прямолинейно; такія трубки извѣстны подъ названіемъ трубокъ *Крукса*, а отдѣляемые ими лучи—*катодными лучами*. Эти лучи отклоняются подъ вліяніемъ магнита; поставленное на ихъ пути тѣло даетъ тѣнь. Въ томъ мѣстѣ, гдѣ они встрѣчаются

со стекломъ, оно сильно флюоресцируетъ и нагрѣвается; тѣла, на которыя падаютъ катодные лучи, заряжаются отрицательно, на основаніи чего можно думать, что они представляютъ собою потокъ отрицательно заряженныхъ частичекъ.

Изслѣдованіе Ленара и особенно Рентгена (1895 г.) обнаружили, что въ пространствѣ, окружающемъ Круксову трубку, изъ того мѣста, гдѣ катодные лучи встрѣчаются съ ея стѣнками, исходятъ еще особаго рода лучи, которые извѣстны подъ названіемъ X-лучей, или лучей Рентгена. Ихъ важнѣйшія свойства таковы: они вызываютъ свѣченіе многихъ тѣлъ, какъ, напримѣръ, платиносинеродистаго барія $BaPt(CN)_4$, кальцита, уранового стекла и др.; затѣмъ, они проходятъ черезъ тѣла, непрозрачныя для видимыхъ и ультрафіолетовыхъ лучей, при чемъ бумага и дерево для нихъ очень прозрачны, а различные металлы способны пропускать ихъ въ различной степени. Лучи Рентгена сильно дѣйствуютъ на фотографическую пластинку, что находитъ себѣ разнообразныя практическія примѣненія; въ противоположность свѣтовымъ лучамъ, лучи Рентгена не отражаются, не преломляются и не поляризуются. Однимъ изъ важныхъ свойствъ лучей этого рода является еще способность ихъ дѣлать воздухъ и другіе газы способными проводить электричество, что объясняется, по аналогіи съ электропроводностью растворовъ, *іонизаціей* газовъ, т.-е. распадомъ на болѣе дробныя части, извѣстныя подъ названіемъ іоновъ.

**Лучи Беккереля.** Въ 1896 г. Беккерель при изученіи природы лучей, испускаемыхъ различными фосфоресцирующими тѣлами, замѣтилъ, что соли металла урана являются источникомъ образованія особаго рода лучей, которые во многомъ напоминаютъ лучи катодные и лучи Рентгена. Однако, они существенно отличаются отъ послѣднихъ тѣмъ, что для образованія ихъ нѣтъ никакой надобности въ притокѣ той или другой формы энергіи извнѣ, и источникомъ этихъ лучей Беккереля является энергія самихъ урановыхъ солей, въ которыхъ способность испускать эти невидимые лучи сохраняется годами.

Опытъ показываетъ, что лучи Беккереля легко проникаютъ черезъ многія непроницаемыя для свѣта тѣла, но въ зависимости отъ угла, подъ какимъ они падаютъ на экраны изъ непрозрачныхъ тѣлъ, они проходятъ черезъ нихъ раз-

лично, изъ чего можно заключить, что лучи эти не однородны. Затѣмъ, лучи Беккереля дѣйствуютъ на фотографическую пластинку, іонизируютъ газы, не отражаются, не преломляются и не поляризуются.

**Радіоактивныя вещества.** Въ 1898 г. Шмидтъ и г-жа Кюри независимо другъ отъ друга нашли, что, кромѣ урана, такими же свойствами обладаетъ торій; по предложенію г-жи Кюри, такія вещества, какъ уранъ и торій, были названы *радіоактивными*, а испускаемые ими лучи—*Беккерелевскими лучами*. Занимаясь далѣе изслѣдованіемъ вопроса о радіоактивныхъ свойствахъ соединеній урана и торія, г-жа Кюри подтвердила гипотезу Беккереля о томъ, что свойства эти должны быть характерной особенностью самихъ атомовъ этихъ элементовъ.

Изучая многія природныя вещества, проявляющія тѣ же радіоактивныя свойства, и сравнивая ихъ между собою по интенсивности дѣйствія на фотографическую пластинку или же по скорости разряда заряженнаго электроскопа, г-жа Кюри обнаружила значительное разнообразіе въ степени развитія этихъ свойствъ. Такъ, оказалось, что урановая смоляная руда въ 4 раза активнѣе металлическаго урана, а минералъ халколитъ—въ 2 раза активнѣе самого урана. Считая радіоактивность свойствомъ, принадлежащимъ атомамъ самихъ элементовъ, г-жа Кюри логически пришла къ заключенію, что въ этихъ природныхъ минералахъ съ болѣе значительными радіоактивными свойствами должны находиться какіе-нибудь новые элементы, посторонніе урану и торію. Послѣ упорной и кропотливой работы г-жѣ Кюри, уже совмѣстно съ ея мужемъ, удалось наконецъ въ 1900 г. открыть и выдѣлить изъ смоляной руды два новыхъ радіоактивныхъ элемента, въ милліонъ разъ болѣе сильныхъ, чѣмъ уранъ; одинъ изъ нихъ, сходный съ висмутомъ, былъ названъ ими *полоніемъ*, а другой, сходный съ баріемъ—*радіемъ*. Нѣсколько позже Дебирне открылъ еще одинъ радіоактивный элементъ, относящійся къ металламъ рѣдкихъ земель и названный имъ *актиніемъ*.

**Полученіе и свойства радія.** Въ природѣ радій встрѣчается въ видѣ слѣдовъ въ нѣкоторыхъ минералахъ, главнымъ образомъ въ смоляной рудѣ и карналитѣ. Въ этихъ минералахъ радій сопровождаетъ уранъ и барій и, что замѣчательно, никогда не встрѣчается въ баріевыхъ минералахъ, не содержащихъ урана. Главное, почти единственное, мѣсто-

рожденіе смоляной руды, содержащей радій—Іоахимсталь въ Богеміи. Обработка этой руды ведется въ три послѣдовательныхъ фазы, съ полученіемъ все болѣе и болѣе активнаго продукта, при чемъ на 1000 килограммовъ руды получается всего 0,1—0,2 грамма бромистой соли радія $RaBr_2$. Кромѣ этой соли, извѣстны еще хлористая, азотнокислая, сѣрнокислая, углекислая и др.; всѣ онѣ имѣютъ бѣлый цвѣтъ и по внѣшнему виду очень близки къ солямъ барія, но значительно менѣе ихъ растворимы въ водѣ.

Радій въ свободномъ состояніи долго не удавалось получить, и это было произведено г-жей Кюри только въ 1910 году, для чего хлористый радій $RaCl_2$ разлагался посредствомъ электролиза въ присутствіи ртути на катодѣ; при этомъ выдѣлившійся радій образовалъ амальгаму, которая при накаливанія до 700° С въ атмосферѣ водорода освобождалась отъ ртути и давала свободный радій въ видѣ блестящаго металла, который на воздухѣ быстро чернѣетъ, давая, повидимому, азидъ состава $Ra(N_3)_2$. Свободный радій проявляетъ тоже обыкновенныя радіоактивныя свойства; кромѣ того, онъ чернитъ бумагу, разлагаетъ воду и самъ растворяется въ ней. Атомный вѣсъ радія 226,4, и въ періодической системѣ онъ находится во II группѣ, за баріемъ.

Замѣчательныя явленія радіоактивности обратили на себя всеобщее вниманіе, и за послѣднее время въ цѣломъ рядѣ лабораторій производятся обширныя изслѣдованія ихъ въ примѣненіи главнымъ образомъ къ бромистому радію и нѣкоторымъ другимъ солямъ его; ознакомимся съ важнѣйшими свойствами ихъ.

Соли радія окрашиваютъ пламя горѣлки въ карминокрасный цвѣтъ и имѣютъ характерный спектръ (Гизель) въ въ видѣ двухъ красныхъ линій, одной голубой и двухъ фіолетовыхъ – большой яркости.

Всѣ соли радія свѣтятся въ темнотѣ, давая впечатлѣніе свѣтящихся жучковъ; по мѣрѣ нагрѣванія, это свѣченіе усиливается, а подъ вліяніемъ влажности ослабѣваетъ.

Соли радія выдѣляютъ непрерывно тепло; такъ, 1 граммъ бромистаго радія въ 1 часъ даетъ около 100—110 малыхъ калорій, при чемъ явленіе это имѣетъ мѣсто и въ томъ случаѣ, когда бромистый радій находится въ водномъ растворѣ.

Лучеиспусканіе, свойственное солямъ радія, способно проявлять очень сильное дѣйствіе физическаго, химическаго и

физіологическаго характера. Сюда относятся явленія флюоресценціи и свѣченія нѣкоторыхъ веществъ (напримѣръ— цинковой обманки, платиносинеродистаго барія, стекла и др.), окраска стекла, кварца и топаза въ темный цвѣтъ. Затѣмъ, подъ вліяніемъ радіоактивнаго излученія, обыкновенный темный фосфоръ переходитъ въ красный, кислородъ превращается въ озонъ и т. д. При помощи бромистаго радія можно снимать радіограммы, подобныя рентгеновскимъ фотографіямъ. Далѣе, бромистый радій іонизируетъ газы и дѣлаетъ ихъ электропроводными. Наконецъ, онъ сильно дѣйствуетъ на эпидерму кожи, вызывая въ ней опасные воспалительные процессы, заставляетъ вянуть живые листья и т. п.

Для объясненія этихъ явленій, во многомъ сходныхъ съ лучами Рентгена, а во многомъ и оригинальныхъ, происходящихъ, однако, непосредственно за счетъ энергіи самихъ радіоактивныхъ веществъ, дѣлается предположеніе, что соли радія образуютъ цѣлую систему лучей, которые, по предложенію Рутзерфорда, дѣлятся на три рода, различающихся по ихъ способности проникать съ большей или меньшей легкостью черезъ различныя среды, а также по ихъ отношенію къ магнитному полю.

*Лучи α* составляютъ главную массу радіоактивнаго излученія; самымъ сильнымъ магнитнымъ полемъ они слабо отклоняются влѣво отъ линіи N—S. Они сильно поглощаются воздухомъ и не проникаютъ черезъ самый тонкій листокъ алюминія. Состоятъ они, несомнѣнно, изъ матеріальныхъ частичекъ, по своимъ размѣрамъ близкихъ къ атому водорода, заряженныхъ положительнымъ электричествомъ и несущихся со скоростью, въ 20 разъ большей скорости свѣта.

*Лучи* β—совершенно аналогичны катоднымъ лучамъ; они, видимо, неоднородны и несутъ въ себѣ отрицательные электрическіе заряды.

*Лучи* γ—совершенно аналогичны лучамъ Рентгена, проходятъ даже толстый слой свинца, слабо іонизируютъ воздухъ, даютъ отчетливое, но слабое по силѣ дѣйствіе на фотографическую пластинку. Электрическаго заряда эти лучи не имѣютъ; по сравненію съ двумя другими родами лучей, они составляютъ очень малую долю радіоактивнаго излученія.

**Наносная радіоактивность и эманація радія.** Въ присутствіи и непосредственной близости отъ бромистаго радія всѣ тѣла, независимо отъ ихъ физическаго состоянія, съ теченіемъ времени сами пріобрѣтаютъ тѣ же радіоактивныя свойства, которыя и извѣстны подъ названіемъ индуцированной, или наносной радіоактивности. Причиной проявленія этой наносной радіоактивности нужно признать нѣкоторые матеріальные продукты излученія солей радія, которые были названы Рутзерфордомъ *эманаціей* радія; осѣдая на окружающихъ тѣлахъ и примѣшиваясь къ газамъ и жидкостямъ, эманація сообщаетъ имъ свойства наносной радіоактивности.

Ближайшее изученіе природы эманаціи привело къ слѣдующимъ результатамъ. По физической природѣ она представляетъ собою газъ, который способенъ къ диффузіи и подчиняется законамъ Бойля и Гей-Люссака; въ жидкомъ воздухѣ эманація сгущается, пріобрѣтая яркое свѣченіе. Съ теченіемъ времени въ эманаціи, несомнѣнно, совершаются нѣкоторыя превращенія, въ результатѣ которыхъ въ ней появляется газообразный элементъ гелій (He=4), а также нѣкоторыя твердыя вещества, которыя признаются тоже за самостоятельные элементы съ атомнымъ вѣсомъ меньшимъ, чѣмъ у радія. Подобно самому бромистому радію, эманація способна вызывать во многихъ веществахъ сильную фосфоресценцію, а также іонизируетъ воздухъ.

Такимъ образомъ, изученіе радія и его солей приводитъ въ итогѣ къ слѣдующимъ заключеніямъ. Всѣ радіоактивныя вещества способны къ непрерывному выдѣленію энергіи въ видѣ лучей Беккерэля, теплоты, энергіи электрической, свѣтовой и химической; наряду съ этимъ происходитъ непрерывное выдѣленіе матеріальной эманаціи, съ образованіемъ въ средѣ ея новыхъ самостоятельныхъ элементовъ. Всѣ эти заключенія очень мало согласуются съ основными, принятыми въ современной химіи, понятіями объ *элементѣ* и *атомѣ*. На основаніи нашихъ фактическихъ свѣдѣній о радіоактивныхъ веществахъ, по крайней мѣрѣ *въ области радіоактивныхъ элементовъ* (радій, уранъ, торій и др.), мы должны признать слѣдующія положенія:

a) Элементы могутъ превращаться другъ въ друга, но только съ переходомъ отъ большаго атомнаго вѣса къ меньшему.

b) Атомы элементовъ дѣлимы.

c) Въ атомахъ элементовъ заключаются большіе запасы энергіи, на счетъ которой совершаются всѣ радіоактивныя явленія и превращенія.

Въ какой степени возможно распространить эти положенія на другіе элементы, не относящіеся къ области радіоактивныхъ веществъ, въ данный моментъ сказать невозможно; но имѣются серьезныя основанія думать, что со временемъ эти положенія получатъ общее значеніе.

Для лучшаго представленія всего механизма радіоактивныхъ превращеній, происходящихъ въ радіи и продуктахъ его излученія, Рутзерфордъ создалъ особую *гипотезу деградаціи элементовъ*, которая наглядно представляется слѣдующей схемой:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Атомный вѣсъ* | 226 | 222 | 218 | 214 | 214 | 210 | 210 | 210 | 206. |
| *Вещество* | Ra → | Эманація → | RaA → | RaB → | RaC → | RaD → | RaE → | RaF → | Свинецъ(?) |
| | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | | ↓ | ↓ | |
| *Природа лучей* | $\alpha$ | $\alpha$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\alpha, \beta, \gamma$ | | $\beta, \gamma$ | $\alpha$ | |

Радій, отдѣляя отъ своихъ атомовъ лучи $\alpha$, состоящіе изъ атомовъ элемента He=4, уменьшаетъ свой атомный вѣсъ на 4 единицы и превращается въ эманацію съ атомами вѣса 222, въ видѣ газа, родственнаго группѣ аргона. Сама эманація, отдѣляя еще разъ атомы гелія, переходитъ въ твердое вещество RaA=218, которое, осѣдая на окружающіе предметы, сообщаетъ имъ индуцированную радіоактивность.

Затѣмъ, какъ видно изъ схемы, идутъ дальнѣйшія радіоактивныя превращенія, съ образованіемъ цѣлой серіи радіоактивныхъ элементовъ, конечнымъ звеномъ изъ которой является RaF, который признается авторомъ схемы за элементъ полоній. Если представить себѣ еще одну ступень деградаціи, съ выдѣленіемъ лучей $\alpha$, то долженъ бы образоваться элементъ съ атомнымъ вѣсомъ, близкимъ къ свинцу; но экспериментально эта связь не установлена.

Такого же рода схемы имѣются для элементовъ урана, торія и ихъ радіоактивныхъ превращеній.

Дальнѣйшее развитіе этого вопроса о неустойчивости атомовъ элементовъ и способности ихъ къ превращеніямъ, наблюдаемымъ въ области радіоактивныхъ веществъ, нужно искать въ *электронной теоріи Томсона*, согласно которой атомы всѣхъ элементовъ состоятъ изъ большого числа *электроновъ*, или отрицательныхъ электрическихъ зарядовъ,

при чемъ всѣ они движутся съ большими скоростями внутри равномѣрно заряженной положительнымъ электричествомъ сферы. Если какой-нибудь электронъ попадетъ въ такое положеніе, что его центробѣжная сила преодолѣетъ тѣ притяженія, которыя удерживаютъ его внутри сферы, то онъ улетитъ изъ нея. Отдѣльные электроны, вырвавшіеся изъ сферы, образуютъ частицы β—лучей; группы въ 1400—1500 электроновъ образуютъ частицы α—лучей. Атомы, потерявшіе одинъ или цѣлую группу электроновъ, превращаются въ новыя системы той или другой степени устойчивости; эти системы могутъ, въ свою очередь, утрачивать часть электроновъ и превращаться въ новыя еще системы и т. д.

Сильнымъ аргументомъ въ пользу этой гипотезы является то обстоятельство, что способностью къ радіоактивнымъ превращеніямъ обладаютъ преимущественно элементы съ тяжелыми и, слѣдовательно, сложными атомами, которые должны быть наименѣе устойчивыми системами; самыя же превращенія въ нихъ идутъ всегда отъ болѣе тяжелыхъ атомовъ къ болѣе легкимъ.

# ОГЛАВЛЕНІЕ.